

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE DEPÓSITO		
			<b>452594</b>		

152594  
1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75/32 978	21 de octubre de 1975	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CETONAS		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, Avenue Montaigne, 75 PARIS 8ème, Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Pierre CHABARDES		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ ACEBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de cetonas que comprenden al menos un átomo de carbono alifático secundario o terciario en posición  $\alpha$  del grupo carbonilo.

5 Las cetonas que comprenden al menos un átomo de carbono secundario o terciario en posición  $\alpha$  con respecto al grupo carbonilo pueden obtenerse en partículas por alquilación de cetonas que poseen un átomo de hidrógeno activo en posición  $\alpha$ , por medio de un halogenuro de alquilo. De un modo general esta  
10 reacción implica la formación intermediario del anión enolato por acción de una base fuerte con la cetona enolizable, y después la reacción del anión con el halogenuro de alquilo elegido; estas dos etapas pueden en algunos casos ser realizadas simultaneamente. Como bases propias para provocar la formación  
15 del enolato se ha utilizado los alcoholatos alcalinos y en particular los alcoholatos alcalinos terciarios (t.butilato de sodio, de potasio); los amiduros alcalinos (amiduro de sodio, de potasio; dimetilamiduro de litio); los derivados alcalinos del trifenilmetano (trifenilmetil sodio por ejemplo); los hidruros  
20 alcalinos o las bases alcalinas tales como la sosa o la potasa. Cualquiera que sea la base utilizada se ha comprobado que la reacción de alquilación es acompañada de diversas reacciones secundarias que dan origen a mezclas complejas de diversos productos. Por ejemplo puede existir al lado de la cetona monoalquilada, compuestos que resultan de una di- o polialquilación de  
25 la cetona, en  $\alpha$  y/o  $\alpha'$  del grupo carbonilo; esta polialquilación puede intervenir incluso cuando no hay exceso de base alcalina en el medio reaccional, en razón de reacciones de intercambio del metal alcalino que se producen entre el enolato de partida y la cetona alquilada producida (cf. P.A. TARDELLA, Tetra-  
30

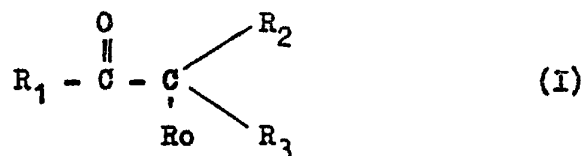
hedron Letters 1969 1117-1120); es particularmente difícil controlar el desarrollo de esta polialquilación. Un medio de llegar a ella consiste en la adición lenta del enolato alcalino en un exceso de halogenuro de alquilo, sin embargo tal método no ofrece interés industrial. En definitiva no existe técnica que permita dominar las reacciones secundarias de polialquilación durante la preparación de las cetonas  $\alpha$  alquiladas. Por lo demás los procedimientos que realizan la reacción de un enolato alcalino con un halogenuro de alquilo o de una cetona enolizable con un halogenuro de alquilo en presencia de una base alcalina (en particular la sosa y la potasa) dan lugar frecuentemente a reacciones de cetolización que conducen a la formación de productos pesados.

La presente invención tiene precisamente por objeto un procedimiento de preparación de cetonas  $\alpha$ -alquiladas que permiten evitar los inconvenientes ligados a la puesta en práctica de los procedimientos que utilizan la reacción de un halogenuro de alquilo con un enolato alcalino, aunque éste sea formado extemporaneamente o en el medio de alquilación.

A continuación se designará por "carbono alifático secundario o terciario" todo átomo de carbono que pertenezca a un resto hidrocarbonado alifático o cicloalifático, saturado o no, eventualmente sustituido por uno o varios grupos funcionales inertes frente a reactivos utilizados en las condiciones de la reacción. Por "alquilación" se designará la fijación sobre un átomo de carbono de un resto alifático o cicloalifático saturado o no, eventualmente sustituido por uno o varios grupos funcionales o radicales aromáticos. El término "alquilo inferior", designa un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

De forma más específica, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de cetonas que comprende al menos un átomo de carbono alifático secundario o terciario en  $\alpha$  del grupo carbonilo de fórmula general:

5



10

en la que: Ro es un radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático saturado o no eventualmente sustituido por uno o varios grupos funcionales inertes, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono; R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 30 átomos de carbono; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan hidrógeno o radicales hidrocarbonados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, pudiendo formar uno de los radicales R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> con R<sub>1</sub> un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 3 a 13 átomos de carbono, o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman en conjunto un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar un halogenuro alifático de fórmula general:

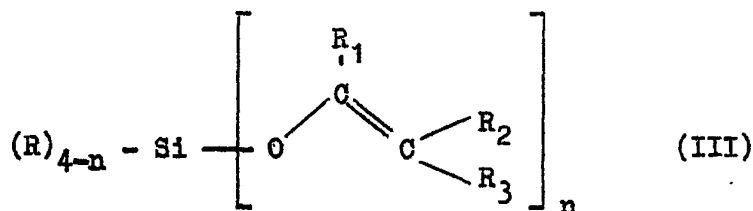
15

20



en la que Ro tiene la significación ya dada y X representa un átomo de cloro, de bromo o de yodo, con un enoxisilano de fórmula general:

25

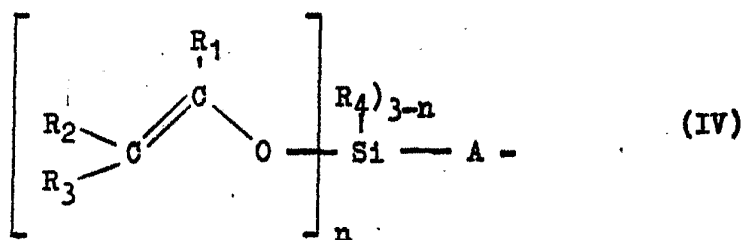


30

en la que: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el significado indicado anterior-

mente; n es un número entero de 1 a 3; R representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o, cuando n es igual a 1 ó 2, uno a lo sumo de los radicales R simboliza un radical de fórmula general:

5



10

en la que: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> y n tienen el significado dado anteriormente; R<sub>4</sub> es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, idéntico o diferente de R; A representa un ligando valencial, un átomo de oxígeno, un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que consiste en un metal o un derivado de un metal de los grupos 1b, 2b, 3b, 4a, 5a, 6b, 7b y 8 de la clasificación periódica de los elementos (Handbook of Chemistry and Physics 45 th Edition p. 2).

15

20

En las fórmulas I a IV los diversos símbolos representan más específicamente:

25

Ro un radical alquilo lineal o ramificado que tiene preferentemente de 1 a 25 átomos de carbono eventualmente sustituido por un radical cicloalquilo o cicloalcenilo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono cíclicos; un radical arilalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en la parte alquilo; un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilos inferiores; un radical alcenilo o ramificado que tiene preferentemente de 1 a 25 átomos de carbono y que puede comprender uno o más

30

dobles enlaces carbono-carbono etilénicos conjugados o no, eventualmente sustituido por un radical cicloalquilo o cicloalcenilo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono cíclico; un radical alcenilo que comprende 1 o más triples enlaces carbono-carbono y que  
5 tiene de 2 a 10 átomos de carbono; un radical arilalcenilo que comprende de 2 a 10 átomos de carbono en el resto alcenilo; un radical cicloalcenilo que comprende de 5 a 10 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilos inferiores.  $R_0$  puede ser sustituido por cualquier grupo funcional inerte frente al enoxisilano en las condiciones de la reacción.  
10 Como ejemplos particulares de estos grupos funcionales se puede citar los grupos  $NO_2$ -; alcoxi inferiores, alcoxicarbonilo; nitrilo.

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , idénticos o diferentes, radicales alquilos, lineales o ramificados, cicloalquilos o arilalquilos tales como los definidos para  $R_0$ ; radicales arilos que comprenden de 1 a 3 ciclos bencénicos que forman eventualmente un sistema orto- u orto- y pericondensado, eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilo inferiores; radicales alcenilos lineales o ramificados, cicloalcenilos o arilalcenilos tales como los definidos para  $R_0$  con la restricción de que los radicales  $R_2$  y  $R_3$  no comprenden doble enlace etilénico conjugado con el doble enlace enólico del enoxisilano de fórmula III;  $R_1$  puede además formar con  $R_2$  o  $R_3$  un radical alquileno o alcenileno (en cuyo caso el  
20 doble enlace no está conjugado con el doble enlace enólico) que comprende de 3 a 4 átomos de carbono y cuyos dos átomos de carbono sucesivos pueden formar parte de un ciclo hidrocarbonado alifático o bencénico, o de un sistema de 2 a 4 ciclos hidrocarbonados alifáticos y/o bencénicos.

30  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  pueden igualmente ser sustituidos por cual

quier grupo funcional inerte frente a halogenuros alifáticos puestos en práctica en las condiciones de la reacción como los grupos nitro, alcoxi inferiores, aloxicarbonilo, nitrilo.

5 R, radicales alquilos lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; radicales cicloalquilos que tienen de 5 a 6 átomos de carbono; radicales fenilos eventualmente sustituidos por 1 a 3 radicales alquilos inferiores; radicales fenilalquilos que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono en su parte alquilos.

10 Cuando n es inferior a 3, los diversos radicales R llevados por un átomo de silicio pueden ser idénticos o diferentes.

15 R<sub>4</sub>, radicales alquilos, cicloalquilos, fenilos, fenilalquilos, tales como los definidos para R, pudiendo entonces ser R<sub>4</sub> idéntico o diferente de R.

A, un radical alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; un radical alcenileno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; un radical cicloalquileno que tiene de 5 a 6 átomos de carbono; un radical fenileno.

20 A título de ejemplos específicos, los diversos símbolos de las fórmulas I a IV representan:

25 R<sub>0</sub>, un radical alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, pentilo, decilo, pentadecilo; un radical alquilarilo tal como bencilo, β-feniletilo; un radical cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, trimeril-2,6,6 ciclohexilo; un radical alilo, metil-2 alilo, buteno-2 ilo, metil-2 buteno-2 ilo, metil-4 penteno-3 ilo, hexeno-3 ilo, hexadieno-3,5 ilo, dimetil-2,4 penteno-3 ilo, dimetil-3,4 penteno-3 ilo, dimetil-2,4 pentadieno-2,4 ilo, dimetil-3,7 nonatetraeno-2,4,6,8 ilo, [trimetil-2',

30

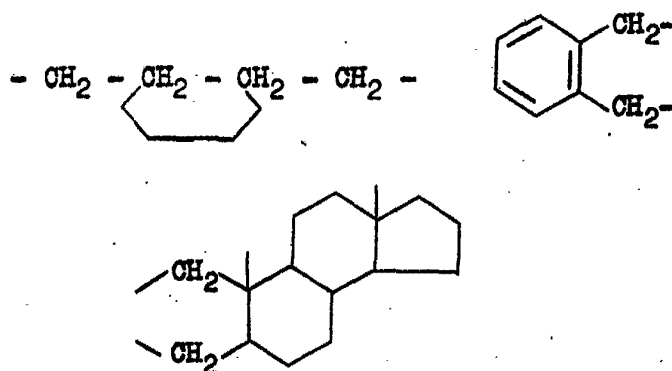
6',6' ciclohexeno-1' ilo, 7-9 dimetil-3,7 nonatetraeno-2,4,6,8 ilo, dimetil-3,7 octadieno-2,6 ilo, trimetil-3,7,11 dodecatrieno-2,6,10 ilo, [trimetil-2',6',6' ciclohexeno-1' ilo]-2 etilo; un radical fenil-3 propeno-2 ilo; un radical cicloalcenilo como el radical ciclohexeno-2 ilo, el radical trimetil-2,6,6 ciclohexeno-2 ilo.

R<sub>1</sub>, radicales alquilos, cicloalquilos, arilalquilos tales como los citados a título de ejemplo para Ro; radicales arilos tales como los radicales fenilos, bifenilos, antraceni-  
10 los, naftilos, tolilos, xililos; radicales alcenilos tales como los radicales vinilo, alilo, metalilo, buteno-2 ilo, metil-2 buteno-2 ilo, buteno-2 ilo, butadieno-1,3 ilo, metil-2 butadieno-1,3 ilo, metil-3 butadieno-1,3 ilo, metil-4 penteno-3 ilo, hexeno-3 ilo, hexadieno-3,5 ilo, metil-5 hexadieno-3,5 ilo, di-  
15 metil-2,4 penteno-3 ilo, dimetil-3,4 penteno-3 ilo, dimetil-2,4 pentadieno-2,4 ilo, dimetil-3,7 nonatetraeno-2,4,6,8 ilo, [trimetil-2',6',6' ciclohexeno-1' ilo]-9 dimetil-3,7 nonatetraeno-2,4,6,8 ilo, dimetil-3,7 octadieno-2,6 ilo, trimetil-3,7,11 dodecatrieno-2,6,10 ilo, [trimetil-2',6',6' ciclohexeno-1' il]-2 etilo; un radical fenil-2 vinilo, fenil-3 propeno-2 ilo; un radical cicloalcenilo como el radical ciclohexeno-1 ilo, ciclohexeno-2 ilo, trimetil-2,6,6 ciclohexeno-1 ilo, trimetil-2,6,6 ciclohexeno-2 ilo.

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> radicales alquilos, cicloalquilos, arilalquilos, tales como los citados a título de ejemplos para Ro; radicales arilos tales como los radicales fenilos, bifenilos, antraceni-  
25 los, naftilo, tolilos, xililos; radicales alcenilos tales como los radicales alilos; metalilo; metil-3 buteno-2 ilo; metil-3 penteno-2 ilo; buteno-3 ilo; metil-3 buteno-3 ilo; pentadieno-2,4 ilo; hexeno-2 ilo; metil-3 hexeno-2 ilo; dimetil-2,3

buteno-2 ilo; ciclopenteno-1 ilmetileno; dimetil-3,4 penteno-2 ilo;  $\left[ \text{ciclohexeno-1' il} \right]$ -2 etilo; dimetil-2,4 penteno-3 ilo; dimetil-2,4 pentadieno-2,4 ilo; dimetil-3,7 nonatetraeno-2,4,6, 8 ilo; dimetil-3,7 octadieno-2,6 ilo; trimetil-3,7,11 dodeca- trieno-2,6,10 ilo;  $\left[ \text{trimetil-2',6',6' ciclohexeno-1' ilo} \right]$ -2 etilo; radicales cicloalcenilos tales como ciclohexeno-2 ilo; dimetil-6,6 ciclohexeno-2 ilo; trimetil-2,6,6 ciclohexeno-2 ilo.

Como ejemplos de radicales alquilenos o alcenilenos que  $R_1$  puede formar con  $R_2$  ó  $R_3$  se pueden citar los radicales trimetileno, tetrametileno; buteno-2 ileno-1,4; metil-2 tetra- metileno o radicales de fórmula:



$R$  y  $R_4$ , radicales metilo, etilo, propilo, n-butilo, isopropilo, t-butilo, octilos, decilos, pentadecilos; radicales ciclohexilo, ciclopentilo; radicales fenilo, toliilos, xililos; radicales bencilo,  $\beta$ -feniletilo.

A, un radical metileno, etileno, trimetileno, isopropilideno, propenileno, ciclohexileno-1,4, p-fenileno.

Entre los diversos significados indicados anteriormente, los símbolos que figuran en las fórmulas I a IV tienen preferentemente los siguientes:

$R_0$  representa un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, lineal o ramificado; un radical alcenilo li



que pueden utilizarse en el procedimiento de la invención, se puede citar:

5 halogenuros de alquilos como los cloruros y bromuro de metilo; de etilo; de n-propilo; de isopropilo; de n-butilo; de t-butilo; de n-pentilo; de n-hexilo,

10 halogenuros de alcenilos tales como: el cloruro de alilo; el bromuro de alilo; el cloruro de metililo; el cloro-1 buteno-3; el cloro-1 buteno-2; el cloro-1 metil-3 buteno-3; el bromo-1 metil-3 buteno-2; el cloro-1 metil-2 buteno-2; el cloro-1 dimetil-2,3 buteno-2; el cloro-1 dimetil-3,7 octeno-7; el bromo-1 dimetil-3,7 octeno-6; el cloro-1 tetrametil-5,5,7,7 octeno-2; el cloruro de geranilo; el bromuro de geranilo; el cloruro de farnésilo; el cloro-1 tetrametil-3,7,11,15 hexadecate-  
traeno-2,6,10,14,

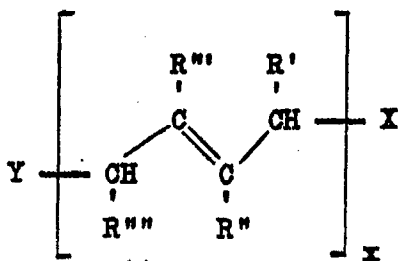
15 halogenuros de cicloalquilos o de cicloalcenilos tales como el cloruro de ciclohexilo; el cloro-1 metil-2 ciclohexano; el cloro-1 trimetil-2,6,6 ciclohexano; el cloro-1 ciclohexeno-2; el cloro-1 ciclohexeno-3; el cloro-1 trimetil-2,6,6 ciclohexeno-2,

20 halogenuros de alcinilos como los cloruro y bromuro de propargilo,

halogenuros de arilalquilos tales como los cloruro y bromuro de bencilo o de fenil-2 etilo.

Los halogenuros de alquilos de fórmula general:

25



30

(VI)

en la que X, Y, R', R'', R''', R'''' y x tiene los significados anteriormente dados, constituyen una clase preferida de reactivos propios para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

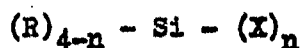
5           Entre los enoxisilanos de fórmula III se puede citar a título de ejemplo no limitativo:

- el trimetilsililoxi-2 propeno
- el trietilsililoxi-2 buteno 1
- el metildietilsililoxi-2 buteno 2
- 10 - el n-propildimetilsililoxi-2 metil-3 buteno-1
- el trimetilsililoxi-2 butadieno-1,3
- el fenildimetilsililoxi-2 metil-3 buteno-2
- el metil-3 trimetilsililoxi-2 butadieno-1,3
- el trimetilsililoxi-2 penteno-1
- 15 - el trimetilsililoxi-2 penteno-2
- el trimetilsililoxi-3 penteno-2
- el trimetilsililoxi-3 metil-2 penteno-2
- el trimetilsililoxi-2 metil-4 penteno-2
- el trimetilsililoxi-2 pentadieno-1,4
- 20 - el trimetilsililoxi-3 pentadieno-1,3
- el trimetilsililoxi-2 metil-4 hexadieno-1,4
- el trimetilsililoxi-2 dimetil-3,4 hexadieno-1,4
- el trimetilsililoxi-2 heptano-2
- el trimetilsililoxi-3 hepteno-2
- 25 - el trimetilsililoxi-3 hepteno-3
- el trimetilsililoxi-2 hepteno-1
- el trimetilsililoxi-2 metil-4 hepteno-1
- el trimetilsililoxi-2 metil-4 heptano-2
- el trimetilsililoxi-2 metil-5 heptadieno-1,5
- 30 - el trimetilsililoxi-2 metil-5 heptadieno-2,5

- el trimetilsililoxi-2 hexadieno-2,5
- el trimetilsililoxi-2 hexadieno-1,4
- el trimetilsililoxi-2 hexadieno-1,5
- el trimetilsililoxi-4 dimetil-2,6 hepteno-3
- 5 - el trimetilsililoxi-2 octeno-1
- el trimetilsililoxi-2 octeno-2
- el trimetilsililoxi-5 metil-2 octadieno-2,5
- el trimetilsililoxi-5 metil-2 octadieno-1,4
- el trimetilsililoxi-1 ciclohexil-1 etileno
- 10 - el trimetilsililoxi-1 [ciclohexeno-2' 11]-1 etileno
- el trimetilsililoxi-1 [trimetil-2',6',6' ciclohexeno-2' 11]-1 etileno
- el trimetilsililoxi-1 fenil-1 etileno
- 15 - el trimetilsililoxi-1 fenil-1 propileno
- el trimetilsililoxi-1 ciclopentano
- el trimetilsililoxi-1 ciclohexano
- el trimetilsililoxi-1 metil-2 ciclohexano
- el bis [propano-2 iloxi] dimetilsilano
- 20 - el tris [propano-2 iloxi] metilsilano.

Los enoxisilanos de fórmula III a los que se recurre para poner en práctica el procedimiento de la invención son productos conocidos fácilmente preparados, por ejemplo por reacción de un mono-, di- o trihalogenoorganosilano de fórmula general:

25



30

en la que R y n tienen el significado ya dado y X representa un átomo de cloro o de bromo, con una cetona enclizable, es decir cetonas que comprenden al menos un átomo de hidrógeno en la posición  $\alpha$  y/o  $\alpha'$  con respecto al grupo carbonilo. La reac

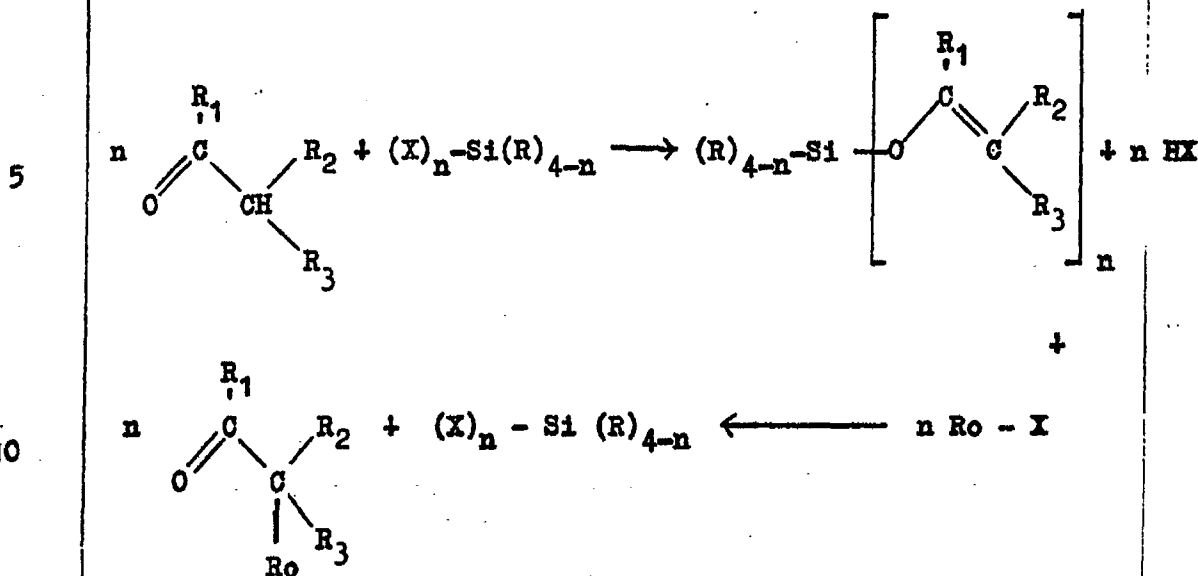
ción de los halogenoorganosilanos con las cetonas enolizables puede ser conducida en presencia de cloruro de cinc y de un aceptador hidrácido según el procedimiento descrito en la patente belga 670.769.

5            Cuando la cetona enolizable comprende restos orgánicos diferentes a una y otra parte del grupo carbonilo y al menos un átomo de hidrógeno en los átomos de carbono en  $\alpha$  y  $\alpha'$  de este mismo grupo, se obtiene una mezcla de enoxisilanos isómeros que pueden separarse antes de la reacción con el halogenuro de alquilo o utilizados en mezcla; se obtiene en este caso  
10 una mezcla de cetonas alquiladas en  $\alpha$  y de cetonas alquiladas en  $\alpha'$ .

          El enoxisilano resultante de la reacción de la cetona enolizable con halogenoorganosilano puede aislarse antes de  
15 la reacción con el halogenuro de alquilo o utilizarse en estado bruto sin aislamiento previo. En este último caso basta añadir a la masa reaccional que resulta de la preparación del enoxisilano, la cantidad adecuada de halogenuro de alquilo y eventualmente un catalizador.

20            El procedimiento de la invención se presenta en definitiva como un medio de alquilación de cetonas que comprende al menos un átomo de hidrógeno sobre él y/o los átomos de carbono situados en  $\alpha$  y/o  $\alpha'$  con respecto al grupo carbonilo, se pone en práctica sucesivamente la reacción de una cetona enolizable  
25 con un halogenoorganosilano, y después la reacción del enoxisilano formado con un halogenuro de alquilo con formación de la cetona  $\alpha$  alquilada que corresponde a la cetona de partida y del halogenoorganosilano inicial que puede utilizarse de nuevo para la etapa de preparación del enoxisilano. Sin que la invención se limite a un mecanismo particular tal procedimiento puede  
30

ser representado esquemáticamente de la siguiente forma:



15 Dicho procedimiento presente un gran interés industrial puesto que permite preparar un número prácticamente infinito de cetonas; por lo demás la preparación previa del enoxisilano evita las reacciones secundarias de polialquilación inherentes a los procedimientos de alquilación directa en presencia de bases alcalinas, en particular hidróxidos alcalinos, así como las reacciones de las cetonas sobre sí mismas o sobre los

20 productos de la alquilación que se producen durante la reacción de la cetona de partida con el halogenuro de alquilo en un medio fuertemente básico y que conduce a la formación de productos pesados.

25 Entre los metales que pueden utilizarse como catalizadores en el procedimiento de la invención se pueden citar a título no limitativo: Zr, Ti, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Pd, Os, Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Re, Au así como los lantanidos y los actínidos y en particular el uranio.

30 Aunque el desarrollo de la reacción hace necesario

la presencia de un metal, la forma bajo la cual éste se presenta no es crítica y puede, por este motivo, encontrarse en estado de metal libre o en forma de un derivado cualquiera, de grado de oxidación variable; se ha comprobado en efecto que la

5 reacción se desarrolla en curso cuando el metal está en estado libre; cuando se recurre a un derivado metálico, el resto ligado al metal no cumple una misión particular sobre el desarrollo de la reacción. Consecuentemente se puede recurrir a todas las sales orgánicas o minerales o a todos los complejos de los meta

10 les o de sus derivados con donadores de dobles electrónicos. A título de ejemplos no limitativos de derivados metálicos de los metales citados se puede enumerar las sales minerales tales como los halogenuros, los oxihalogenuros, los sulfatos, los nitratos, los carbonatos, las sales de heteropoliácidos tales como los fosfomolibdatos, los fosfotungstatos, los vanadatos; las

15 sales de ácidos carboxílicos tales como los acetatos, los propionatos, formiatos, butiratos, hexanoatos, heptanoatos, octoatos, estearatos, naptenatos, benzoatos; las sales de ácidos sulfónicos; los quelatos derivados de compuestos  $\beta$ -dicarbonilados

20 tales como las  $\beta$ -dicetonas. Como ejemplos específicos de derivados metálicos pueden citarse el cloruro de estaño, acetato de estaño, el cloruro férrico, acetilacetato férrico, bromuro de cobalto, cloruro de níquel, cloruro de paladio, cloruro de rutenio, cloruro cúprico, cloruro cuproso, tetracloruro de titanio,

25 tetracloruro de circonio, tricloruro de uranio, acetilacetato de uranilo, cloruro de renio, acetilacetato de circonilo, acetilacetato de vanadilo, acetilacetato de molibdeno, cloruro de cinc, acetato de cinc, bromuro de cinc.

30 Cuando el metal es utilizado en estado libre puede ser puesto en práctica solo o depositado sobre los soportes em-

pleados habitualmente en catalisis tales como el negro de carbono, alumina, sílice, aluminosilicatos, piedra pomez, carbonatos de bario o de calcio.

5 La cantidad de catalizador expresada en número de átomos-gramo de metal o de iones metálicos por mol de halogenuro de alquilo puede variar entre amplios límites. Generalmente una cantidad de catalizador que corresponde a una cantidad de metal comprendida entre 0,00001 y 0,4 átomo-gramo o ión metálico por mol de halogenuro de alquilo resulta perfectamente conveniente; en la práctica estas cantidades están comprendidas entre 0,0001 y 0,2. Se podría salir de los límites indicados anteriormente pero sin que ello presente ventajas particulares.

10 La temperatura a la que es conducida la reacción depende de los reactivos puestos en práctica. Generalmente una temperatura comprendida entre  $-50$  y  $+200^{\circ}\text{C}$ , y preferentemente entre  $-20$  y  $150^{\circ}\text{C}$  es perfectamente conveniente. Se puede operar a presión normal o a presión inferior o superior a la presión atmosférica, por ejemplo a la presión autógena de los reactivos en las condiciones de temperatura elegidas. Un ensayo simple permite en cada caso elegir la temperatura adecuada.

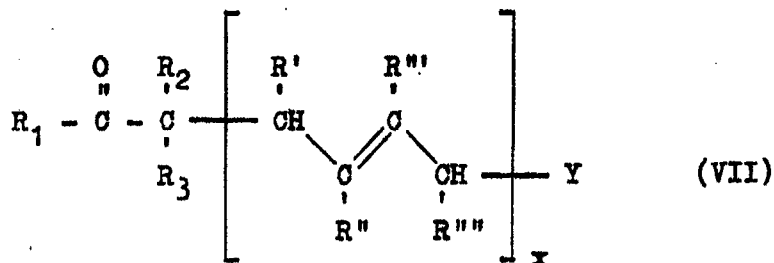
20 La condensación del halogenuro de alquilo con el enoxisilano puede realizarse indiferentemente en el seno de un disolvente orgánico inerte frente a reactivos utilizados, o en ausencia de todo disolvente. En el primer caso se puede recurrir a hidrocarburos alifáticos (hexano, heptano), cicloalifáticos (ciclohexano), aromáticos (benceno); a éteres (óxido de etilo; tetrahydrofurano; diglimo); a derivados halogenados (cloroformo, tetracloruro de carbono); a nitrilos (acetnitrilo, propionitrilo, benzonitrilo); a carboxamidas terciarias (dimetilformamida, dimetilacetamida, n-metil-pirrolidona).

Las cantidades de enoxisilano y de halogenuro alifático puestas en práctica para conducir la reacción pueden ser próximas de la estequiometría, es decir próximas de 1 mol de halogenuro de alquilo por grupo enoxi presente en el enoxisilano, o pueden separarse ampliamente utilizando indiferentemente un exceso de uno o del otro de los reactivos. Así pues se podría utilizar una cantidad de halogenuro de alquilo de 5 moles por grupo enoxi ajustado en la reacción pero en general no se sobrepasa de 2 moles de halogenuro de alquilo por grupo enoxi. Se opera preferentemente con un exceso de enoxisilano con respecto al halogenuro de alquilo, no teniendo este exceso límite superior crítico, pudiendo incluso el compuesto enoxi servir de disolvente cuando es líquido en las condiciones de la reacción. Cuando no se desea utilizar el enoxisilano como disolvente, la cantidad puesta en práctica puede ser tal que el número de moles de halogenuro de alquilo por grupo enoxi sea de al menos 0,1. En definitiva, las cantidades respectivas de halogenuro de alquilo y de enoxisilano pueden ser tales que la relación  $\left[ \text{número de moles de halogenuro} \right] / \left[ \text{número de grupos enoxi} \right]$  esté comprendida entre 5 y 0,1 y, preferentemente entre 2 y 0,1.

Como ya se ha indicado, el procedimiento según la invención permite preparar un gran número de cetonas. Presenta un interés en particular para la preparación de cetonas etilénicas y en particular de cetonas que comprenden en su estructura motivos o características isoprénicas. Estas cetonas son de un gran interés industrial puesto que se utilizan en el campo de los perfumes; otras son intermediarios buscados en síntesis orgánica. Este es el caso de la metil-2 hepteno-2 ona-6 que es uno de los enlaces de la síntesis de la vitamina A. Con mayor particularidad se presta el procedimiento según la invención a la síntesis

de las cetonas mono o poliisoprenicas de fórmula general:

5



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R', R'', R''', R''', Y y x tienen los significados ya dados.

10

Entre las cetonas que responden a esta fórmula figuran en particular:

15

- la metil-2 hepteno-2 ona-6
- la geranil acetona
- la farnesilacetona
- la trimetil-3,6,10 undecadieno-5,9 ona-2
- la dimetil-4,7 octeno-6 ona-3
- la metil-8 noneno-7 ona-4

20

- la dimetil-2,7 octeno-6 ona-3
- la dimetil-2,8 noneno-7 ona-4
- la isopropil-3 metil-6 hepteno-5 ona-2
- la [metil-3 buteno-2 il]-2 ciclohexanona
- la dimetil-2,8 nonadieno-2,7 ona-4
- la propil-4 metil-7 octeno-6 ona-3
- la isopropilideno-3 metil-6 hepteno-5 ona-2

25

- la n-pentil-3 metil-6 hepteno-5 ona-2
- la dimetil-2,10 undecadieno-2,9 ina-6
- la [metil-3 buteno-2 il]-5 metil-2 hepteno-2 ona-6
- la trimetil-2,5,5 hepteno-2 ona-6
- la dimetil-6,9 deceno-8 ona-5
- la dimetil-2,8 isopropil-5 noneno-7 ona-4

30

- la metil-2 decadieno-2,9 ona-6
- la alil-5 metil-2 hepteno-2 ona-6.

En el plano práctico, los reactivos pueden ser cargados en cualquier orden. Al final de la reacción, los productos no transformados y los resultantes de la reacción son separados por vías habituales, por ejemplo por extracción por medio de disolventes, y/o por destilación. El halogenoorganosilano formado puede ser utilizado de nuevo ya sea en estado bruto o bien después de la purificación para la preparación del enoxisilano. El procedimiento puede ser fácilmente conducido en continuo.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención y muestran como puede ser puesto en práctica.

EJEMPLO 1:

En un matraz de vidrio de 250 cm<sup>3</sup> que comprende tres tubuladuras, equipado de un refrigerante ascendente, de un sistema de agitación, de una ampolla de colada y de una llegada de argón, se cargan:

- . 75 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo
- . 170 mg de cloruro de cinc
- . 97,5 g de trimetilsililoxi-2 propano (TMSP).

Se pone la agitación en marcha y después se lleva el contenido del matraz a reflujo (72°C); se añade entonces en 8 mn 13,75 g de metil-3 cloro-1 buteno-2. Se mantiene una hora en estas condiciones y después se destilan los productos ligeros a presión atmosférica. De este modo se recoge entre 60,5 y 75°C una fracción compuesta de trimetilclorosilano, de acetonitrilo y de TMSP. El residuo es a continuación destilado bajo 15 mn de mercurio; se obtiene 14,4 g de una fracción que destila entre 65 y 80°C y que contiene 81,4 % de metil-2 hepteno-2 ona-6 dosificada por cromatografía gas-líquido. El rendimiento

con respecto al metilclorobuteno cargado se eleva a 70,6 %.

EJEMPLO 2:

5 Se opera como en el ejemplo 1 pero haciendo variar la relación molar TMSP/metilclorobuteno. Esta relación que era de 5,7 en el ejemplo 1 es llevada a 0,85. El rendimiento en metilheptenona con respecto al metilclorobuteno cargado es de 68 %.

EJEMPLO 3:

En el aparato utilizado en el ejemplo 1 se cargan:

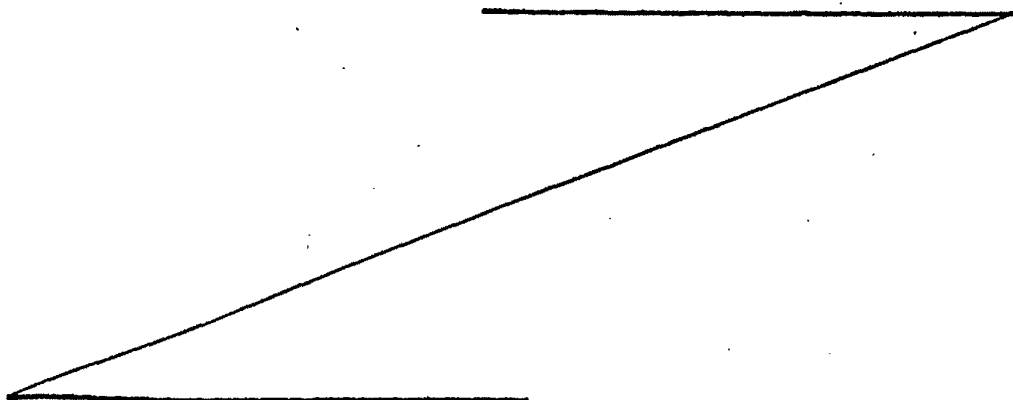
- 10
- . acetonitrilo : 15 cm<sup>3</sup>
  - . ZnCl<sub>2</sub> : 34 mg
  - . TMSP : 19,5 g

15 Se lleva el contenido de matraz a 45-48°C y después se añade en 3 mn, 2,75 g de metilclorobuteno. Se mantiene 6 h y 30 mn en estas condiciones y después se trata la masa reaccional como en el ejemplo 1. Se recoge 2,90 g de una fracción en la que se dosifica el 74 % de metilheptenona.

El rendimiento con respecto al metilclorobuteno se eleva a 65,6 %.

EJEMPLOS 4 a 7:

20 Se opera como en el ejemplo 1 sustituyendo el acetonitrilo por diferentes disolventes. Las otras condiciones y los resultados figuran en el cuadro siguiente:



Ejemplo	ZnCl <sub>2</sub> en mg	T <sub>o</sub> °C	duración	TMSP en moles	CDI (1) en moles	disolvente		Rdt en MH en % (2)
						Naturaleza	Volumen cm <sup>3</sup>	
4	34	91	15 mn	0,15	0,0263	heptano	15	43
5	170	86	30 mn	0,796	0,1315	propionitrilo	75	65
6	34	92-95	30 mn	0,15	0,0263	benzoni-trilo	15	62,5
7	136	92-94	4 h 30 mn	0,15	0,0263	dimetil-formamida	15	25,2

(1) CDI designa el cloro-1 metil-3 buteno-2 o clorhidrato de isopreno

15 (2) MH designa la metilheptenona.

EJEMPLOS 8 a 10:

Operando como en el ejemplo 3, se ha realizado una serie de experiencias cuyos resultados son consignados en el cuadro siguiente, haciendo variar la naturaleza del catalizador.

20

Ejemplo	Catalizador		Temperatura en °C	duración	Rendimiento en MH %
	naturaleza	peso en mg			
8	CuCl	75	74	3 h 30 mn	40,7
9	acetato de cinc dihidratado	55	72	1 h 30 mn	62,5
10	SnCl <sub>4</sub>	65	53	1 h 30 mn	44,8 (1)

25

(1) este ensayo ha sido conducido en 15 cm<sup>3</sup> de cloruro de metileno.

EJEMPLO 11:

5 Se repite la experiencia del ejemplo 1 pero cargando 510 mg de cloruro de cinc y manteniendo la masa reaccional 15 mm a 75°C, después de lo cual se destilan los productos ligeros a presión normal. Se recoge de este modo 165 g de una fracción que destila entre 70,8 y 75°C en la que se dosifica el clorotrimetilsilano por vía química (hidrólisis y dosificación del ácido clorhídrico liberado). Se comprueba que esta fracción contiene 91 % del clorotrimetilsilano que hubiera debido formarse teóricamente a partir del CDI cargado. Se dosifica igualmente en esta fracción la totalidad del TMSF en exceso con respecto al CDI es decir  $6,25 \times 10^{-1}$  moles.

15 El residuo de destilación es a continuación rectificado a una presión de 15 mm de mercurio; se obtienen dos fracciones:

- una fracción de 0,25 g en la que se dosifica el 50,3 % de metilheptenona por cromatografía gas/líquido.

20 - una fracción de 13,7 g que destila entre 45 y 70°C y que contiene 85,5 % de metilheptenona.

El rendimiento con respecto al CDI cargado se eleva a 71,5 %.

EJEMPLO 12:

25 En el aparato descrito en el ejemplo 1 se cargan:

. acetonitrilo : 25 cm<sup>3</sup>  
. ZnCl<sub>2</sub> : 56,6 mg  
. TMSF : 32,6 g

30 Se lleva el contenido del matraz a reflujo (72°C) y después se añade en 4 mn bajo agitación 4,58 g de CDI. Se man-

5 tiene 1 hora en estas condiciones y después se eliminan los productos ligeros: acetonitrilo; cloro-trimetilsilano; TMSP en exceso, por destilación bajo presión reducida; se obtiene 57,6 g de una fracción F<sub>1</sub>, que destila entre 68 y 83°C bajo 760 mm de mercurio y después se recuperan 4,75 g de una fracción que destila entre 90 y 100°C bajo 120 mm de mercurio y en la que se dosifica el 74 % de metilheptenona. El rendimiento con respecto al CDI cargado se eleva al 64 %.

10 Se repite la experiencia cargando en el mismo aparato:

- . la fracción F<sub>1</sub>
- . ZnCl<sub>2</sub>        56,6 mg
- . TMSP            5,43 g

15 y después 4,58 g de CDI en las mismas condiciones que anteriormente. Se continúa el calentamiento 1 h 30 mn y después se trata la masa reaccional como anteriormente. Se recoge una fracción de productos ligeros de 60,8 g (F<sub>2</sub>), y después 5,40 g de una fracción en la que se dosifica el 65,4 % de metilheptenona (rendimiento/CDI cargado: 64 %).

20 Se repite una segunda vez la experiencia anterior añadiendo a la fracción F<sub>2</sub> de ligero, 56,6 mg de ZnCl<sub>2</sub> y 5,43 g de TMSP y después 4,58 g de CDI.

La destilación de la masa reaccional da una fracción F<sub>3</sub> de ligeros que pesan 63,5 g y una fracción de 5,6 g que contiene 63,3 % de metilheptenona (Rendimiento/CDI cargado: 65,4%).

25 Este ejemplo muestra que se puede reciclar sin pérdida de rendimiento el acetonitrilo y el TMSP brutos.

EJEMPLO 13:

En el aparato descrito en el ejemplo 1 se cargan:

- . acetonitrilo : 56 cm<sup>3</sup>
- 30 . ZnCl<sub>2</sub>        : 56,2 mg

- . acetona : 52,1 g
- . trietilamina : 15,15 g

Se lleva el contenido del matraz a reflujo (63°C) y después se añade bajo agitación en 7 mn 16,3 g de clorotrimetilsilano. Se mantiene 1 h y 30 mn a 63°C y después se enfría a 20°C. Se añaden entonces 20,4 g de ZnCl<sub>2</sub>. Se lleva de nuevo a reflujo y después se añade en 3 mn 2,75 g de CDI y se mantiene 30 mn en estas condiciones. La masa reaccional es tratada como en el ejemplo 1. Se recoge una fracción de productos ligeros de 95,7 g (Eb<sub>760</sub> = 59-81°C) y después una fracción de 6,6 g (Eb<sub>95</sub> = 85-115°C) que contiene 27,5 % de metilheptenona (Rendimiento / CDI cargado de 54,6 %).

EJEMPLO 14:

En un matraz de vidrio de 100 cm<sup>3</sup> equipado como en el ejemplo 1 se cargan:

- . acetonitrilo ..... : 30 cm<sup>3</sup>
- . bis(isopropeniloxi)dimetilsilano : 12,9 g
- . ZnCl<sub>2</sub> ..... : 34 mg

Se lleva a reflujo y después se añade bajo agitación 2,75 g de CDI en 30 mn. Se mantiene 1 h y 15 mn a 82°C y después se destila el contenido del matraz a presión reducida (20 mm de mercurio). Se obtienen 9 g de una fracción que destila entre 40 y 75°C en la que se dosifica el 22,4 % de metilheptenona (Rendimiento : 61 % con respecto al CDI cargado). Se recupera además en las trampas a base de cristales de carbón/acetona 30,5 g de productos ligeros.

EJEMPLO 15:

En un matraz de vidrio de 50 cm<sup>3</sup>, equipado como en el ejemplo 1 se cargan:

- . acetonitrilo : 15 cm<sup>3</sup>

- . tris(isopropeniloxi)metilsilano : 16,05 g
- . cloruro de cinc : 11,3 mg

Se lleva la carga a reflujo (82°C) y después se añade en 3 mn 2,75 g de CDI. Se mantiene 15 mn en estas condiciones y después se destila rápidamente a una presión de 30 mm de mercurio. Se recoge 13,15 g de una fracción que destila entre 35 y 70°C en la que se dosifica en 13,9 % de metilheptenona (Rendimiento : 55 % con respecto al CDI cargado).

Operando como en el ejemplo 1 todavía se ha comprobado cualitativamente la actividad catalítica de los metales o derivados metálicos siguientes: hierro en polvo, cloruro férrico, acetilacetonato férrico, cloruro estañoso (SnCl<sub>2</sub>), acetato estañoso, bromuro de cobalto CoBr<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O); NiCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, RuCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, UCl<sub>3</sub>, acetilacetonato de uranilo, ReCl<sub>3</sub>; todos ellos se han revelado como excelentes catalizadores de formación de la metilheptenona.

EJEMPLO 16:

En un matraz de vidrio de 50 cm<sup>3</sup> equipado como en el ejemplo 1 se cargan:

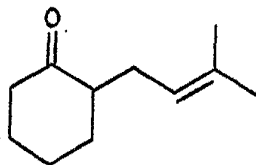
- 17 g de trimetilsililoxi-1 ciclohexeno
- 15 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo
- 1,85 g de clorhidrato de isopreno a 92 %

y después 300 mg de cloruro de cinc. Se lleva el contenido del matraz a reflujo (82°C) bajo agitación y se mantiene durante 1 h y 30 mn en estas condiciones.

Después del enfriamiento se destila la mayor parte de los productos ligeros. Se obtiene así 17 g de un destilado que pasa entre 65 y 83°C bajo 760 mm de mercurio y 20 g de residuo que se somete a una destilación bajo presión reducida; se recogen 2 fracciones:

a) 11 g de un producto que destila entre 70 y 95°C bajo 40 mm de mercurio constituido en su casi totalidad de enoxisilano de partida,

5 b) 3,4 g de un producto que destila entre 95 y 125°C bajo 40 mm de mercurio y en el que se ha dosificado por resonancia magnética nuclear el 67 % en peso de cetona de fórmula:



10

El grado de transformación de clorhidrato de isopreno es del 100 % y el rendimiento en cetona con respecto a este último de 79,5 %.

15 EJEMPLO 17:

En el aparato utilizado en el ejemplo 16 se cargan:

- 23 g de trimetilsililoxipropeno a 96 % en peso
- 15 cm<sup>3</sup> de acetonitrilo
- 3,18 g de cloruro de bencilo
- 20 - 170 mg de cloruro de cinc

20

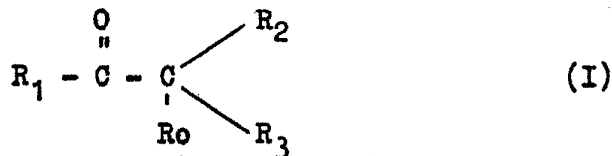
y después se lleva el contenido del matraz a reflujo (75°C) bajo agitación durante 18 horas. La masa reaccional es a continuación tratada como en el ejemplo 16. Se recogen 3,9 g de una fracción que destila entre 50 y 110°C bajo 15 mm de mercurio y  
25 en la que se dosifica por cromatografía gas-líquido:

- 59 % de cloruro de bencilo no transformado
- 17,8 % de fenil-3 butanona, es decir un rendimiento del 68 % con respecto al cloruro de bencilo transformado.

25

REIVINDICACIONES

1º.- Procedimiento de preparación de cetonas, del tipo que comprenden al menos un átomo de carbono alifático secundario o terciario en una al menos de las posiciones en α del grupo carbonilo, de fórmula general:



10

15

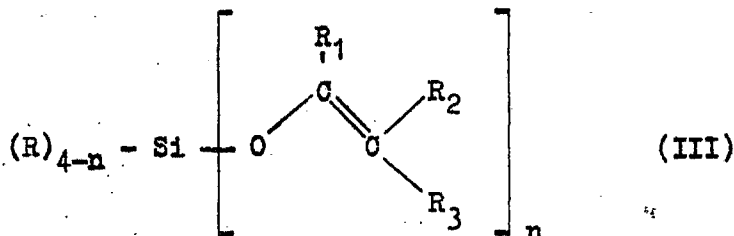
20

en la que: Ro es un radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático, saturado o no, eventualmente sustituido por uno o varios grupos funcionales inertes, que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono; R<sub>1</sub> es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 30 átomos de carbono; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan hidrógeno; radicales hidrocarbonados que tiene de 1 a 30 átomos de carbono o uno de los radicales R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forma con R<sub>1</sub> un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 3 a 13 átomos de carbono, o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman en conjunto un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, caracterizado porque se hace reaccionar un halogenuro alifático de fórmula general:



25

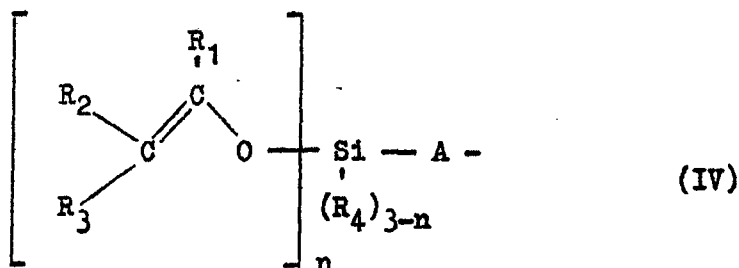
en la que: Ro tiene el significado ya dado; X representa un átomo de cloro, de bromo o de yodo, con un enoxisilano de fórmula general:



30

en la que:  $R_1, R_2, R_3$  tienen significado dado por la fórmula I;  $n$  es un número entero de 1 a 3;  $R$  representa un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o, cuando  $n$  es igual a 1 ó 2, uno a lo sumo de los radicales  $R$  simboliza un radical de fórmula general:

5



10

donde:  $R_1, R_2, R_3$  y  $n$  tienen significado ya dado;  $R_4$  es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, idéntico o diferente de  $R$ ;  $A$  representa un ligando valencial, un átomo de oxígeno, un radical hidrocarbonado divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en presencia de un catalizador que consiste en un metal o un derivado de un metal de los grupos 1b, 2b, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 7b y 8 de la clasificación periódica de los elementos.

15

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R_0$  representa: un radical alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 25 átomos de carbono, eventualmente sustituido por un radical cicloalquilo o cicloalcenilo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono cíclicos; un radical arilalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo; un radical cicloalquilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales alquilos inferiores; un radical alcenilo lineal o ramificado que tiene preferentemente de 2 a 25 átomos de carbono y que puede comprender uno o más dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no, even-

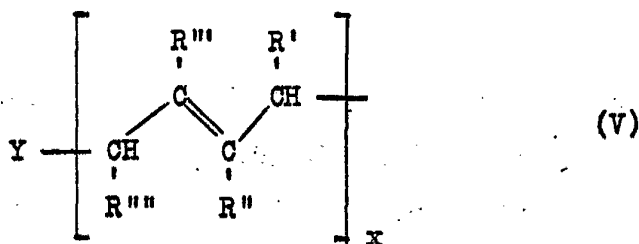
25

30

5 tualmente sustituido por un radical cicloalquilo o cicloalceni-  
 lo que tiene de 5 a 6 átomos de carbono; un radical alcenilo  
 que comprende 1 o más triples enlaces carbono-carbono y que tie-  
 ne de 2 a 10 átomos de carbono; un radical arilalcenilo que tie-  
 ne de 2 a 10 átomos de carbono en el resto alcenilo; un radical  
 cicloalcenilo que tiene de 5 a 10 átomos de carbono cíclicos,  
 eventualmente sustituidos por 1 a 3 radicales alquilos inferior-  
 res.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-  
 terizado porque Ro representa un radical alquilo que tiene de 1  
 a 4 átomos de carbono, lineal o ramificado; un radical ciclohe-  
 xilo o ciclohexenilo que comprende eventualmente de 1 a 3 gru-  
 pos metilos.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, carac-  
 terizado porque Ro representa un radical alcenilo que responde  
 a la fórmula general:



25 en la que: x es un número entero que va de 1 a 5; R', R'', R'''  
 y R'''' idénticas o diferentes representan átomos de hidrógeno o  
 grupos metilos o etilos; Y representa un átomo de hidrógeno;  
 un radical metilo o etilo; un radical ciclohexilo o ciclohexe-  
 nilo eventualmente sustituido por 1 a 3 radicales metilos.

30 ~~33~~  
 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, carac-  
 terizado porque Ro es un radical metil-3 buteno-2 ilo; gerani-  
 lo; farnesilo.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los radicales  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan radicales alquilos lineales o ramificados; cicloalquilos, arilalquilos; arilos que comprenden de 1 a 3 ciclos bencénicos que forman eventualmente un sistema orto- u orto- y periconden-  
sado, eventualmente sustituidos por 1 a 3 radicales alquilos inferiores; radicales alcenilos lineales o ramificados, cicloal-  
cenilos o arilalcenilos,  $R_2$  y  $R_3$  no comprenden doble enlace con-  
jugado con el doble enlace enólico del enoxisilano;  $R_1$  forma  
10 con  $R_2$  o  $R_3$  un radical alquileno o alcenileno que comprende de 3 a 4 átomos de carbono y cuyos dos átomos de carbono sucesivos pueden formar parte de un ciclo hidrocarbonado alifático o bencénico o de un sistema de 2 a 4 ciclos alifáticos y/o bencénicos.

15 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque  $R_1$  es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $R_2$  y  $R_3$  idénticos o diferentes representan átomos de hidrógeno o radicales alquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

20 8<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque  $R_1$  representa radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilos, hexilos y  $R_2$  y  $R_3$  representan átomos de hidrógeno o uno de los radicales anteriormente citados para  $R_1$ .

25 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la fórmula III, R representa radicales alquilos lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; radicales cicloalquilos que tienen de 5 a 6 átomos de carbono; radicales fenilos eventualmente sustituidos por 1 a 3 radicales alquilos inferiores; radicales fenilalqui-

30

los que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo.

5 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque R es un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical fenilo, un radical bencilo.

10 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la fórmula V, R<sub>4</sub> representa un radical alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un radical fenilo, un radical bencilo, y A es un radical alquileno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; un radical -cicloalquileno que tiene de 5 a 6 átomos de carbono; un radical fenileno.

15 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se utiliza como catalizadores un metal o un derivado de un metal tomado en el grupo formado por: Zr, Ti, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Pd, Os, Cu, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Re, Au, U.

20 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se utiliza como derivados de los metales, sales de ácidos minerales u orgánicos o complejos de metales con donadores de dobles electrónicos.

25 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se utiliza como derivado metálico un halogenuro, un oxihalogenuro, un sulfato, un nitrato, fosfato, carbonato, sal de ácido carboxílico, sal de ácidos organosulfónicos, un quelato derivado de compuestos β-dicarbonilados.

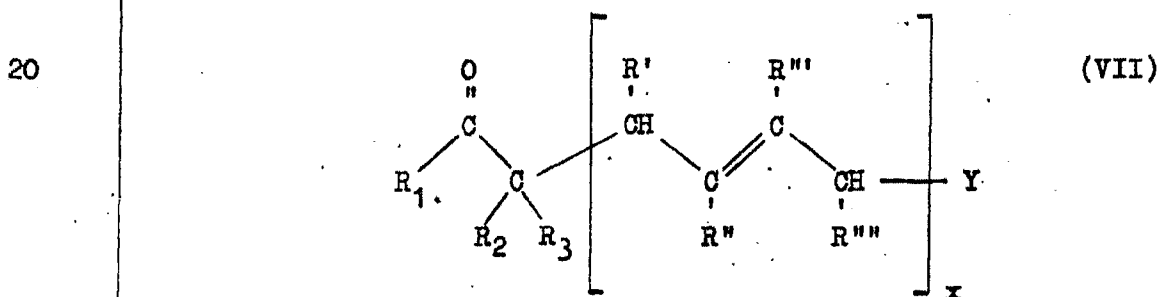
30 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la cantidad de catalizador expresada en átomo-gramo de metal o en iones metálicos por mol de halogenuro de alquilo puede variar entre  $1 \times 10^{-5}$  y 0,4 at.g o ión por mol de halogenuro de fórmula II.

16<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque la temperatura de la reacción está comprendida entre -50 y +200°C y la presión superior o inferior o igual a la presión atmosférica.

5 17<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque las cantidades respectivas de enoxisilanos y de halogenuro de alquilo son tales que el número de moles de halogenuro de alquilo por resto inoxi presente en el enoxisilano, sea de a lo sumo 5 y, preferentemente de a lo sumo 2.


10 18<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque las cantidades respectivas de enoxisilano y de halogenuro de alquilo son tales que el número de moles de halogenuro de alquilo esté comprendido entre 2 y 0,1 por resto enoxi presente en el enoxisilano.

15 19<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque cuando se preparan cetonas de fórmulas generales:

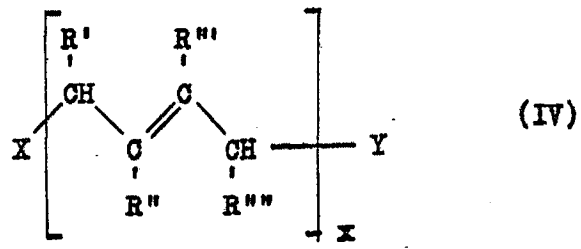


25 en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R', R'', R''', R''', Y y x tienen el significado ya indicado, se hacen reaccionar preferentemente un halogenuro de fórmula general:

---

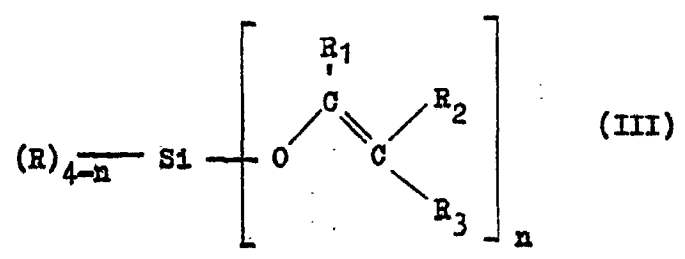


5



con un enoxisilano de fórmula general:

10



15

en las que X, R y n tienen el significado ya dado.

20<sup>a</sup>.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque cuando se prepara la metil-2 hepteno-2 ona-6, preferentemente se hacen reaccionar cloro-1 metil-3 buteno-2 con el trimetilsililoxi-2 propeno, el bis(isopropeniloxi)dimetilsilano, el tris(isopropeniloxi)metilsilano.

20

21<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de cetonas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 33 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid 21 OCT. 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES

GOMEZ ACEBO Y MOUET  
 S. A. Firmador: L. Goeta Forgas

