

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 867 807**

51 Int. Cl.:

C07C 49/84 (2006.01)

C07D 295/108 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2017** **E 17167814 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.03.2021** **EP 3395793**

54 Título: **Proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2021

73 Titular/es:

IGM GROUP B.V. (100.0%)
Gompenstraat 49
5145 RM Waalwijk, NL

72 Inventor/es:

SOMMERLADE, REINHARD y
LOERZER, THOMAS

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 867 807 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

Proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una cetona α -funcionalizada, y a una cetona α -funcionalizada obtenida por dicho proceso.

10 **Antecedentes de la invención**

Los procesos de fotopolimerización han adquirido una gran importancia en un gran número de aplicaciones, por ejemplo, en recubrimientos de sobreimpresión, tintas de impresión, en la fabricación de placas de circuitos impresos electrónicos y planchas de impresión, y en el recubrimiento de diversos sustratos, tales como madera, plásticos, papel, vidrio o metal, debido a sus tremendas ventajas sobre los sistemas de endurecimiento convencionales. Una de las ventajas de la fotopolimerización por irradiación UV en presencia de fotoiniciadores es la gran velocidad. Sin embargo, la velocidad depende enormemente del fotoiniciador empleado. Entre los fotoiniciadores más eficaces se encuentran las cetonas α -hidroxiladas como se describe, por ejemplo, en la patente alemana n.º 2.722.264 y en la solicitud de patente estadounidense US 4.740.624. Se describen métodos adicionales para la α -funcionalización de cetonas, por ejemplo, en Gary Jing Chuang *et al.*, "A Dinuclear Palladium Catalyst for α -Hydroxylation of Carbonyls with O₂", *J. Am. Chem. Soc.* 133, 1760-1762 (2011). Chengqun Chen *et al.*, "An Efficient Method for the Synthesis of α -Hydroxyalkyl Aryl Ketones", *Synthesis* 2008, n.º 20, 3205-3208; Marek Koprowski *et al.*, "Asymmetric oxidation of enol phosphates to α -hydroxy ketones by (salen)manganese(III) complex; Effects of the substitution pattern of enol phosphates on the stereochemistry of oxygen transfer", *Tetrahedron* 62 12363-12374 (2006); Franklin A. Davis *et al.*, "Oxidation of Silyl Enol Ethers Using 2-Sulfonyloxaziridines; Synthesis of α -Siloxy Epoxides and α -Hydroxy Carbonyl Compounds", *J. Org. Chem.* 52, 954-955 (1987); Yu-Feng Liang *et al.*, "Highly Efficient C-H Hydroxylation of Carbonyl Compounds with Oxygen under Mild Conditions", *Angew. Chem.* 2014, 126, 558-562; Yu-Feng Liang *et al.*, "I₂- or NBS-Catalyzed Highly Efficient α -Hydroxylation of Ketones with Dimethyl Sulfoxide", *Org. Lett.* 17, 876-879 (2015); Bang-Chi Chen *et al.*, " α -hydroxylation of enolates and silyl enol ethers", *Organic Reactions*, Vol. 62, 2003, publicado por John Wiley & Sons, Inc.

El documento US 4 740 624 A desvela un proceso para la preparación de cetonas α -hidroxiladas que se lleva a cabo poniendo en contacto la alquil aril cetona correspondiente en condiciones de transferencia de fase con un tetrahalogenometano y un hidróxido de metal alcalino. El documento WO 2006/034066 A1 desvela un proceso de múltiples etapas para sintetizar un compuesto de α -amino cetona, que comprende hacer reaccionar una tioéter cetona aromática con gas cloro, hacer reaccionar el compuesto clorado obtenido con una amina primaria o secundaria en presencia de un ácido de Lewis, o con un alcoholato alcalino y, posteriormente, con una amina primaria o secundaria. La referencia mencionada anteriormente de Chengqun Chen *et al.* describe la exposición de alquil aril cetonas a una mezcla de peroximonosulfato potásico y anhídrido trifluoroacético en presencia de una cantidad catalítica de yodobenceno para obtener α -hidroxialquil aril cetonas.

Sin embargo, los procesos empleados para la preparación de las cetonas α -hidroxiladas tienen varias desventajas. En particular, debe señalarse que las cetonas α -hidroxiladas se preparan por reacciones de múltiples etapas que dan como resultado una gran diversidad de subproductos que reducen el rendimiento y la pureza de la cetona α -hidroxilada deseada. Además, son necesarias etapas de purificación complicadas. Por consiguiente, los procesos bien conocidos de la técnica anterior son bastante complejos, requieren productos químicos o catalizadores costosos, además de consumir mucho tiempo y productos químicos.

A pesar de los numerosos esfuerzos, sigue sin existir un proceso simple y económico para este tipo de funcionalización. Por lo tanto, existe una necesidad continua en la técnica de proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas que evite las desventajas anteriores. En particular, es deseable proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas que evite una reacción de múltiples etapas. Además, es deseable proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas usando materiales de partida económicos y seguros. Además, es deseable proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas que evite etapas de purificación complicadas para obtener las cetonas α -funcionalizadas deseadas. Además de esto, es deseable proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas que evite la formación excesiva de subproductos y, por lo tanto, aumente el rendimiento y la pureza de las cetonas α -funcionalizadas deseadas. Además, sigue existiendo la necesidad de un proceso que permita la preparación de cetonas α -funcionalizadas que no han sido accesibles hasta ahora por los procesos de la técnica anterior.

Por consiguiente, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas. Además, es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso en un solo recipiente para la preparación de cetonas α -funcionalizadas. Es otro objetivo más de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas que use materiales de partida económicos y sin etapas de purificación complicadas para obtener las cetonas α -funcionalizadas deseadas. Es todavía un objetivo más de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas que aumente el

rendimiento y la pureza de las cetonas α -funcionalizadas deseadas. Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un proceso que permita la preparación de cetonas α -funcionalizadas que no han sido accesibles hasta ahora por los procesos de la técnica anterior. Es un objetivo adicional de la presente memoria descriptiva proporcionar nuevas cetonas α -funcionalizadas que puedan usarse como fotoiniciadores.

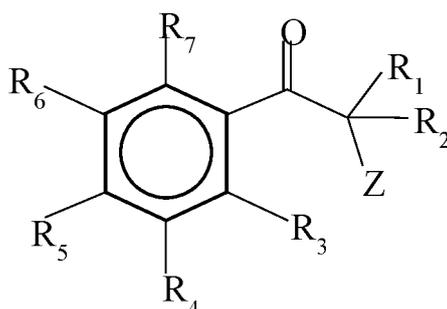
5

Sumario de la invención

Los anteriores y otros objetivos se consiguen por la materia de la presente invención. La presente invención proporciona un proceso para la preparación de una cetona α -funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1.

10

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de una cetona α -funcionalizada de fórmula general I,



I

15

en donde R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, cicloalqueno C₅-C₈, alquino C₂-C₈ lineal o ramificado, arilo C₆-C₁₄ o forman cicloalquilo C₃-C₁₂ o cicloalqueno C₅-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión;

20

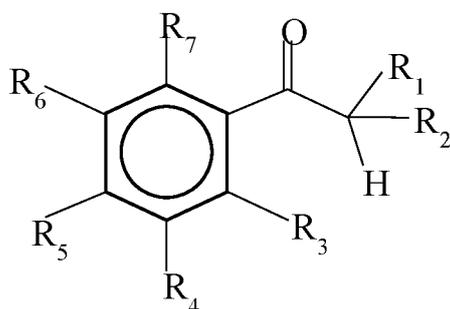
R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, cicloalcoxi C₃-C₈, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅ o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, o dos R adyacentes forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I;

25

Z se selecciona entre OR₉, NHR₉ y NR₁₀R₁₁ seleccionándose R₉, R₁₀ y R₁₁ independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, arilalquilo C₇-C₁₅, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, alquenoilarilalquilo C₉-C₁₅; o R₁₀ y R₁₁ forman un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O;

30

caracterizado por que una cetona de fórmula general II



II

35

en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son como se han definido anteriormente, se pone en contacto en condiciones de transferencia de fase con un alcano C₂-C₈ y/o alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenado, y i) una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o ii) una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente.

40

45

Sorprendentemente, los inventores descubrieron que dicho proceso es adecuado para la preparación de cetonas α -funcionalizadas en un proceso en un solo recipiente mediante el uso de materiales de partida económicos y evitando etapas de purificación complicadas para obtener las cetonas α -funcionalizadas deseadas. Por lo tanto, el proceso para la preparación de cetonas α -funcionalizadas aumenta el rendimiento y la pureza de las cetonas α -funcionalizadas

deseadas. Además, el proceso permite la preparación de cetonas α -funcionalizadas que no han sido accesibles hasta ahora por los procesos de la técnica anterior y, por lo tanto, también da como resultado nuevas cetonas α -funcionalizadas que pueden utilizarse como fotoiniciadores.

5 Realizaciones ventajosas del proceso inventivo se definen en las correspondientes sub-reivindicaciones.

De acuerdo con una realización, R_1 y R_2 son iguales.

10 De acuerdo con otra realización, R_1 y R_2 se seleccionan entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal.

15 De acuerdo con otra realización más, R_1 y R_2 son diferentes y se seleccionan independientemente entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal.

De acuerdo con una realización, R_1 y R_2 forman cicloalquilo C_4-C_{10} , preferentemente cicloalquilo C_4-C_8 , y lo más preferentemente cicloalquilo C_6 , junto con el átomo de C de conexión.

20 De acuerdo con otra realización, esos R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales.

De acuerdo con otra realización más, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal.

25 De acuerdo con una realización, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son diferentes y al menos uno de ellos se selecciona entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 ; alquenilo C_2-C_8 , alquilarilalcoxi C_9-C_{15} o $N(R_8)_2$ o SR_8 seleccionándose R_8 entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado o alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado o R_8 forma un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N de conexión.

30 De acuerdo con otra realización, uno de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 es alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alqueno C_2-C_6 y lo más preferentemente alqueno C_2-C_3 ; alcoxi C_1-C_8 , preferentemente alcoxi C_1-C_6 y lo más preferentemente alcoxi C_1-C_3 ; alquenilo C_2-C_8 , preferentemente alquenilo C_2-C_6 y lo más preferentemente alquenilo C_3-C_5 ; alquilarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente alquilarilalcoxi C_9-C_{12} y lo más preferentemente alquilarilalcoxi C_9-C_{10} ; o $N(R_8)_2$ o SR_8 seleccionándose R_8 entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado o alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado o R_8 forma un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N de conexión; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal. De acuerdo con otra realización más, dos o tres de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alqueno C_2-C_6 y lo más preferentemente alqueno C_2-C_3 ; alcoxi C_1-C_8 , preferentemente alcoxi C_1-C_6 y lo más preferentemente alcoxi C_1-C_3 ; alquenilo C_2-C_8 , preferentemente alquenilo C_2-C_6 y lo más preferentemente alquenilo C_3-C_5 ; y alquilarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente alquilarilalcoxi C_9-C_{12} y lo más preferentemente alquilarilalcoxi C_9-C_{10} , y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal.

50 De acuerdo con una realización, esos R_3 y R_4 o R_4 y R_5 forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, tricíclico o tetracíclico, más preferentemente un sistema aromático seleccionado entre un sistema naftilo, antraceno y fenantreno.

55 De acuerdo con otra realización, uno de los R restantes es alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alqueno C_2-C_6 y lo más preferentemente alqueno C_2-C_3 ; alquenilo C_2-C_8 , preferentemente alquenilo C_2-C_6 y lo más preferentemente alquenilo C_3-C_5 ; y alquilarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente alquilarilalcoxi C_9-C_{12} y lo más preferentemente alquilarilalcoxi C_9-C_{10} ; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal.

60 De acuerdo con otra realización más, Z es OR_9 seleccionándose R_9 entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilalcoxi C_7-C_{15} y alquilarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente R_9 es H o Z es $NR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , o R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_3-C_6 junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, preferentemente R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_5-C_6 junto con el átomo de N de conexión y uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

65 De acuerdo con una realización, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está totalmente

halogenado, preferentemente el alcano C₂-C₈ y/o alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenado se selecciona entre hexacloroetano, tetracloroetileno y mezclas de los mismos.

5 De acuerdo con otra realización, la base se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido sódico; hidróxido de litio; hidróxido potásico; alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico; alcóxido C₁-C₆ de litio, preferentemente alcóxido C₁-C₄ de litio y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ de litio; alcóxido C₁-C₆ potásico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ potásico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ potásico; y mezclas de los mismos; o la base se selecciona entre alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico; alcóxido C₁-C₆ potásico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ potásico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ potásico, junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente.

15 De acuerdo con otra realización más, la base está en forma de una solución acuosa o la base se proporciona en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende metanol, etanol, n-propanol, *terc*-butanol, diclorometano, tetracloroetileno, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, tal como 1,3-dioxano o 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol y mezclas de los mismos.

20 De acuerdo con una realización, el proceso se realiza a una temperatura de al menos 30 °C, preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 40 a 100 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 a 90 °C.

25 De acuerdo con otra realización, el proceso se realiza en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende metanol, etanol, n-propanol, *terc*-butanol, diclorometano, tetracloroetileno, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, tal como 1,3-dioxano o 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol y mezclas de los mismos.

30 De acuerdo con otra realización más, el proceso se realiza en presencia de un catalizador de transferencia de fase, preferentemente el catalizador de transferencia de fase se selecciona entre una sal de amonio cuaternario, cloruro de tetraalquilfosfonio, bromuro de tetraalquilfosfonio y mezclas de los mismos, preferentemente el catalizador de transferencia de fase es una sal de tetraalquilamonio o una sal de trialquilarilamonio, más preferentemente el catalizador de transferencia de fase se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltriethylamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, cloruro de metiltriocilamonio, cetil piridinio y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización, la cetona α -funcionalizada se obtiene en una reacción de un solo recipiente.

40 De acuerdo con otra realización, el proceso comprende adicionalmente una etapa de

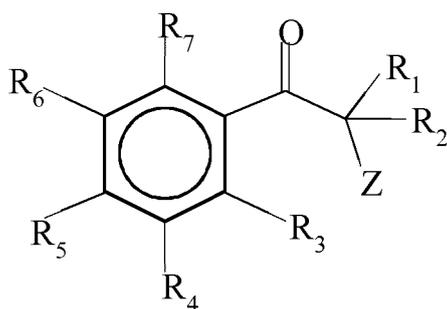
- i) separar las fases orgánica y acuosa obtenidas, y/o
- ii) extraer la fase acuosa obtenida con el disolvente orgánico empleado en el proceso y combinar las fases orgánicas obtenidas, y/o
- iii) acidificar la fase orgánica obtenida a un pH de 3 a 6.5.

45 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente memoria descriptiva, se proporciona una cetona α -funcionalizada obtenida por un proceso, como se define en el presente documento.

50 En lo sucesivo, se describirán con más profundidad los detalles y realizaciones preferidas del proceso inventivo para la preparación de una cetona α -funcionalizada.

Descripción detallada de la invención

55 Se proporciona un proceso para la preparación de una cetona α -funcionalizada. Se entiende que se prepara una cetona α -funcionalizada de fórmula general I,



I

en donde R_1 y R_2 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_8 , alquenilo C_2-C_8 lineal o ramificado, cicloalqueno C_5-C_8 , alquino C_2-C_8 lineal o ramificado, arilo C_6-C_{14} o forman cicloalquilo C_3-C_{12} o cicloalqueno C_5-C_{12} junto con el átomo de C de conexión;

5 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alquenilo C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alquinoxilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquilarilalcoxi C_9-C_{15} , $N(R_8)_2$ o SR_8 seleccionándose R_8 entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alquenilo C_2-C_8 lineal o ramificado, arilo C_6-C_{14} , alcoxi C_1-C_8 , alquinoxilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquilarilalcoxi C_9-C_{15} o R_8 forma un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, o dos R adyacentes forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I;

15 Z se selecciona entre OR_9 , NHR_9 y $NR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_9 , R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alquenilo C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alquinoxilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquilarilalcoxi C_9-C_{15} , alquilarilalquilo C_9-C_{15} ; o R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

20 Con respecto a R_1 y R_2 en la fórmula general I, debe entenderse que pueden ser iguales o diferentes. Preferentemente, R_1 y R_2 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_8 , alquenilo C_2-C_8 lineal o ramificado, cicloalqueno C_5-C_8 , alquino C_2-C_8 lineal o ramificado, arilo C_6-C_{14} o forman cicloalquilo C_3-C_{12} o cicloalqueno C_5-C_{12} junto con el átomo de C de conexión.

25 La expresión "alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado" en el significado de la presente invención se refiere a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario, pentilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo y 1,1,3,3-tetrametilbutilo.

30 La expresión "cicloalquilo C_3-C_8 " en el significado de la presente invención se refiere a un alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

La expresión "cicloalqueno C_5-C_8 " en el significado de la presente invención se refiere a un alquenilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, ciclopentenilo, ciclohexenilo y cicloheptenilo.

35 La expresión "alquenilo C_2-C_8 lineal o ramificado" en el significado de la presente invención se refiere a un grupo alquenilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, etenilo, propenilo, tal como 2-propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo y octenilo. El término "alquenilo" en el significado de la presente invención incluye los isómeros cis y trans.

40 La expresión "alquino C_2-C_8 lineal o ramificado" en el significado de la presente invención se refiere a un grupo alquino de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, etinilo, propinilo, tal como 1-propinilo o 2-propinilo, por ejemplo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo y octinilo.

45 La expresión "arilo C_6-C_{14} " en el significado de la presente invención se refiere a un grupo que contiene uno o más anillos de hidrocarburo insaturados de 6 miembros, en donde la insaturación se representa formalmente por dobles enlaces conjugados y que puede estar opcionalmente sustituido en uno o más átomos de carbono de dicho anillo o anillos con grupos alquilo seleccionados independientemente. Por lo tanto, la expresión "arilo C_6-C_{14} " incluye preferentemente arilo C_6-C_{10} y alquilarilo C_6-C_{14} (sin sustituir). Los ejemplos adecuados incluyen, por ejemplo, fenilo, naftilo, metilfenilo, dimetoxifenilo, 5-isopropil-2-metilfenilo, metilfenilo, etilfenilo, dimetilfenilo, t-butilfenilo, metilnaftilo y dimetilnaftilo.

55 La expresión "forman cicloalquilo C_3-C_{12} junto con el átomo de C de conexión" en el significado de la presente invención se refiere a un alquilo mono-, bi- o tricíclico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, norbornilo y adamantilo.

- La expresión "forman cicloalqueno C₅-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión" en el significado de la presente invención se refiere a un alqueno mono-, bi- o tricíclico que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, e incluye, uno o más, preferentemente uno, doble(s) enlace(s). Los ejemplos adecuados incluyen, por ejemplo, cicloalqueno, ciclohexeno, ciclohepteno y cicloocteno. Se entiende que el doble enlace del cicloalqueno C₅-C₁₂ se localiza de tal manera que no se forme un compuesto de carbonilo α,β-insaturado. Por lo tanto, R₁ y R₂ en la fórmula general I pueden formar cicloalqueno C₅-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión con la condición de que no se forme un compuesto de carbonilo α,β-insaturado.
- En una realización, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₈, o forman cicloalquilo C₃-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión. Preferentemente, R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H o alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado.
- Por ejemplo, R₁ y R₂ son iguales. En esta realización, R₁ y R₂ se seleccionan preferentemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, cicloalqueno C₅-C₈, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, arilo C₆-C₁₄ o forman cicloalquilo C₃-C₁₂ o cicloalqueno C₅-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión.
- En una realización, R₁ y R₂ son iguales y son H.
- En otra realización, R₁ y R₂ son iguales y son alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal. Por ejemplo, R₁ y R₂ son iguales y son alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁. Se prefiere especialmente que R₁ y R₂ sean iguales y sean alquilo C₁ o C₂, por ejemplo alquilo C₁.
- En otra realización, R₁ y R₂ forman cicloalquilo C₃-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión. Por ejemplo, R₁ y R₂ forman cicloalquilo C₄-C₁₀, preferentemente cicloalquilo C₄-C₈, aún más preferentemente cicloalquilo C₄-C₆, y lo más preferentemente cicloalquilo C₅ o C₆, por ejemplo cicloalquilo C₆, junto con el átomo de C de conexión.
- En otra realización, R₁ y R₂ son iguales y son alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal. Por ejemplo, R₁ y R₂ son iguales y son alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₄ lineal, y lo más preferentemente alqueno C₂ o C₃ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂ o C₃ lineal. Se prefiere especialmente que R₁ y R₂ sean iguales y sean alqueno C₃.
- En otra realización, R₁ y R₂ son iguales y son alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal. Por ejemplo, R₁ y R₂ son iguales y son alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₄ lineal, y lo más preferentemente alqueno C₂ o C₃ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂ o C₃ lineal. Se prefiere especialmente que R₁ y R₂ sean iguales y sean alqueno C₃.
- En otra realización, R₁ y R₂ son iguales y son arilo C₆-C₁₄ lineal o ramificado, por ejemplo arilo C₆-C₁₀ o alquilarilo C₆-C₁₄ (sin sustituir). Por ejemplo, R₁ y R₂ son iguales y son arilo C₆ o C₁₀ (sin sustituir). Como alternativa, R₁ y R₂ son iguales y son alquilarilo C₈-C₁₂.
- En otra realización, R₁ y R₂ forman cicloalqueno C₅-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión. Por ejemplo, R₁ y R₂ forman cicloalqueno C₅-C₁₀, preferentemente cicloalqueno C₅-C₈ y lo más preferentemente cicloalqueno C₅ o C₆, por ejemplo cicloalqueno C₆, junto con el átomo de C de conexión.
- Si R₁ y R₂ son iguales, se prefiere que R₁ y R₂ sean alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₈ lineal, o formen cicloalquilo C₃-C₁₂, preferentemente cicloalquilo C₅ o C₆, junto con el átomo de C de conexión. Más preferentemente, R₁ y R₂ son alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₈ lineal, o forman cicloalquilo C₃-C₁₂. Lo más preferentemente, R₁ y R₂ son alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₈ lineal. Como alternativa, R₁ y R₂ son diferentes. En esta realización, R₁ y R₂ se seleccionan preferentemente independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₈, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, cicloalqueno C₅-C₈, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o arilo C₆-C₁₄. Por ejemplo, R₁ y R₂ son diferentes y se seleccionan entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, más preferentemente alqueno C₂-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₄ lineal, aún más preferentemente alqueno C₂ o C₃ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂ o C₃ lineal y lo más preferentemente alqueno C₃, y alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, más preferentemente alqueno C₂-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₄ lineal, aún más preferentemente alqueno C₂ o C₃ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂ o C₃ lineal y lo más preferentemente alqueno C₃, por ejemplo alqueno C₃, por ejemplo alqueno C₃, por ejemplo alqueno C₃, por ejemplo alqueno C₃. En una realización, R₁ y R₂ son diferentes y se seleccionan entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal,

preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂. En una realización, R₁ y R₂ son diferentes y se seleccionan entre H y alquilo C₁ o C₂, preferentemente alquilo C₂.

5 Si R₁ y R₂ son diferentes, R₁ o R₂ es preferentemente H y el resto de R₁ o R₂ es preferentemente alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, aún más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁ o C₂, por ejemplo alquilo C₂.

10 Preferentemente, R₁ y R₂ son iguales.

15 La cetona α-funcionalizada de fórmula general I comprende además restos R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇. Se entiende que R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ pueden ser iguales o diferentes. Además, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, cicloalcoxi C₃-C₈, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión, o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, o dos R adyacentes forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I.

25 La expresión "alcoxi C₁-C₈" en el significado de la presente invención significa que el resto alcoxi tiene un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, butoxi terciario, pentiloxi, hexiloxi, heptiloxi y octiloxi.

30 La expresión "alquenoiloxi C₂-C₈" en el significado de la presente invención significa que el resto alquenoiloxi tiene un alqueno de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, eteniloxi, propeniloxi, buteniloxi, penteniloxi, hexeniloxi, hepteniloxi y octeniloxi.

La expresión "cicloalcoxi C₃-C₈" en el significado de la presente invención significa que el resto cicloalcoxi tiene un alquilo cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, e incluye, por ejemplo, ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi y cicloheptiloxi.

35 La expresión "arilalcoxi C₇-C₁₅" en el significado de la presente invención significa que el resto alcoxi tiene un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, que está conectado con arilo C₆-C₁₄.

40 La expresión "arilalquilo C₇-C₁₅" en el significado de la presente invención significa que el resto alquilo es un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, que está conectado con arilo C₆-C₁₄.

45 La expresión "alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅" en el significado de la presente invención significa que el resto alcoxi tiene un alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente 1 o 2 átomos de carbono, que está conectado con arilo C₆-C₁₄, preferentemente arilo C₆, que está conectado adicionalmente con C₂-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alqueno C₂. Preferentemente, los restos alcoxi y alqueno están conectados en la posición para del resto arilo.

50 En una realización, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son iguales. En esta realización, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son iguales y se seleccionan entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal. Por ejemplo, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son iguales y son alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂ lineal. Se prefiere especialmente que R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ sean iguales y sean H.

55 Como alternativa, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes. En esta realización, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y al menos uno de ellos se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión.

60 La expresión "al menos un" en el significado de la presente invención significa que uno o más de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión.

65 Por ejemplo, uno, dos o tres de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se seleccionan entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈

- entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión. Por ejemplo, uno o dos de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se seleccionan entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquenoarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión. Preferentemente, uno de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquenoarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión.
- 5 Si R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y al menos uno de ellos se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquenoarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión, se prefiere que los restantes se seleccionen entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂. Por ejemplo, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y al menos uno de ellos se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquenoarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión y los restantes son H.
- 10 En una realización, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquenoarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión.
- 15 Por ejemplo, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal; preferentemente alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal; y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃, por ejemplo alqueno C₂ o C₃; y los restantes son H.
- 20 Como alternativa, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es alqueno C₂-C₈, preferentemente alqueno C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueno C₃-C₅, por ejemplo alqueno C₃ o C₄, especialmente alqueno C₃; y los restantes son H.
- 25 En una realización, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es alqueno C₂-C₈, preferentemente alqueno C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueno C₃-C₅, por ejemplo alqueno C₃ o C₄, especialmente alqueno C₃; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁.
- 30 Por ejemplo, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es alqueno C₂-C₈, preferentemente alqueno C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueno C₃-C₅, por ejemplo alqueno C₃ o C₄, especialmente alqueno C₃; y dos de los restantes son H y dos de los restantes son alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁.
- 35 Como alternativa, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es alquenoarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenoarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenoarilalcoxi C₉-C₁₀; y los restantes son H.
- 40 Como alternativa, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; y los restantes son H.
- 45 Como alternativa, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es N(R₈)₂ formando R₈ un sistema alicíclico C₃-C₉, preferentemente un sistema alicíclico C₃-C₇, más preferentemente un sistema alicíclico C₄-C₆ y lo más preferentemente un sistema alicíclico C₅ o C₆, junto con el átomo de N de conexión; y los restantes son H. Opcionalmente, uno o más átomos de carbono se reemplazan con O. Preferentemente, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es N(R₈)₂ formando R₈ un sistema alicíclico C₃-C₉, preferentemente un sistema alicíclico C₃-C₇, más preferentemente un sistema alicíclico C₄-C₆ y lo más preferentemente un sistema alicíclico C₅ o C₆, junto con el átomo de N de conexión, en donde uno o más, preferentemente uno, átomos de carbono se reemplazan con O; y los restantes son H.
- 50 Si R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, alquenoarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto
- 55
- 60
- 65

con el átomo de N de conexión, se prefiere que R₅ se seleccione entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión.

5 Por lo tanto, si R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión, se prefiere que este grupo esté en posición para con respecto al grupo ceto.

15 En una realización alternativa, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y dos o tres de ellos son alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alcoxi C₁-C₈, preferentemente alcoxi C₁-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅; y alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₀, y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁.

20 Por ejemplo, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y dos de ellos son alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alcoxi C₁-C₈, preferentemente alquilo C₁-C₆ y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃; alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅; y alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₀, y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁. Preferentemente, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y dos de ellos son alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁, preferentemente los restantes son H.

35 Como alternativa, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y dos de ellos son alcoxi C₁-C₈, preferentemente alcoxi C₁-C₆ y lo más preferentemente alcoxi C₁-C₃; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁, preferentemente los restantes son H.

40 En una realización, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y tres de ellos son alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₀, y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁, preferentemente los restantes son H.

45 Si dos o tres de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alcoxi C₁-C₈, preferentemente alquilo C₁-C₆ y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃; alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅; y alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₀. Se entiende que preferentemente R₄ y/o R₅ y/o R₆ son alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₈ lineal, preferentemente alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alqueno C₂-C₆ lineal, y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alcoxi C₁-C₈, preferentemente alquilo C₁-C₆ y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃; alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅; y alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₀.

60 En una realización, R₃ y R₄ o R₄ y R₅ forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, tricíclico o tetracíclico, más preferentemente un sistema aromático seleccionado entre un sistema naftilo, antraceno y fenantreno. El sistema aromático es preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo.

65 Por ejemplo, R₄ y R₅ forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, preferentemente H.

Se entiende que uno de los R restantes puede ser alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alqueno C_2-C_6 y lo más preferentemente alqueno C_2-C_3 ; alqueno C_2-C_8 , preferentemente alqueno C_2-C_6 y lo más preferentemente alqueno C_3-C_5 ; y alquenoarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente alquenoarilalcoxi C_9-C_{12} y lo más preferentemente alquenoarilalcoxi C_9-C_{10} ; y los restantes pueden seleccionarse independientemente entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal, por ejemplo alquilo C_1 o C_2 , especialmente alquilo C_1 , por ejemplo alquilo C_1 o C_2 , especialmente alquilo C_1 , preferentemente H.

En una realización, R_4 y R_5 forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo, y R_3 es alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alqueno C_2-C_6 y lo más preferentemente alqueno C_2-C_3 ; alqueno C_2-C_8 , preferentemente alqueno C_2-C_6 y lo más preferentemente alqueno C_3-C_5 ; y alquenoarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente alquenoarilalcoxi C_9-C_{12} y lo más preferentemente alquenoarilalcoxi C_9-C_{10} ; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal, preferentemente H. Por ejemplo, R_4 y R_5 forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo, y R_3 es alquenoarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente alquenoarilalcoxi C_9-C_{12} y lo más preferentemente alquenoarilalcoxi C_9-C_{10} ; y los restantes son H.

La cetona α -funcionalizada de fórmula general I comprende además Z que se selecciona entre OR_9 , NHR_9 y $NR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_9 , R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquenoarilalcoxi C_9-C_{15} , alquenoarilalquilo C_9-C_{15} ; o R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

En una realización, Z es OR_9 seleccionándose R_9 entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilalcoxi C_7-C_{15} y alquenoarilalcoxi C_9-C_{15} , preferentemente R_9 es H o Z es $NR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , o R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_3-C_6 junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, preferentemente R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_5-C_6 junto con el átomo de N de conexión y uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

Preferentemente, Z es OR_9 siendo R_9 H o $NR_{10}R_{11}$ formando R_{10} y R_{11} un sistema alicíclico C_5-C_6 , preferentemente un sistema alicíclico C_6 , junto con el átomo de N de conexión y uno o más átomos de carbono, preferentemente un átomo de carbono, se reemplaza(n) con O.

Una cetona α -funcionalizada especialmente preferida de fórmula general I es una cetona, en donde R_1 y R_2 son iguales y se seleccionan entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_8 lineal, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_6 lineal, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_4 lineal, y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal, por ejemplo alquilo C_1 o C_2 , especialmente alquilo C_1 ; R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales y son H, y Z es OR_9 siendo R_9 H.

Por ejemplo, la cetona α -funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R_1 y R_2 son iguales y son alquilo C_1 ; R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales y son H, y Z es OR_9 siendo R_9 H.

Como alternativa, la cetona α -funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R_1 y R_2 forman cicloalquilo C_3-C_{12} , preferentemente cicloalquilo C_4-C_{10} , más preferentemente cicloalquilo C_4-C_8 , aún más preferentemente cicloalquilo C_4-C_6 , y lo más preferentemente cicloalquilo C_5 o C_6 , por ejemplo cicloalquilo C_6 , junto con el átomo de C de conexión; R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales y son H, y Z es OR_9 siendo R_9 H.

Como alternativa, la cetona α -funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R_1 y R_2 son iguales y se seleccionan entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_8 lineal, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_6 lineal, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_4 lineal, y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal, por ejemplo alquilo C_1 o C_2 , especialmente alquilo C_1 ; R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales y son H, y Z es $NR_{10}R_{11}$ formando R_{10} y R_{11} un sistema alicíclico C_5-C_6 , preferentemente un sistema alicíclico C_6 .

Como alternativa, la cetona α -funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R_1 y R_2 son iguales y se seleccionan entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_8 lineal, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_6 lineal, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C_1-C_4 lineal, y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal, por ejemplo alquilo C_1 o C_2 , especialmente alquilo C_1 ; R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales y son H, y Z es $NR_{10}R_{11}$ formando R_{10} y R_{11} un sistema alicíclico C_5-C_6 , preferentemente un sistema alicíclico C_6 , junto con el átomo de N de conexión y uno o más, preferentemente uno, átomos de carbono se reemplazan con O.

lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; y los restantes son H y Z es NR₁₀R₁₁ formando R₁₀ y R₁₁ un sistema alicíclico C₅-C₆, preferentemente un sistema alicíclico C₆, junto con el átomo de N de conexión y uno o más, preferentemente uno, átomos de carbono se reemplazan con O.

Como alternativa, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y se seleccionan entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos es alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅, por ejemplo alquenoiloxi C₃ o C₄, especialmente alquenoiloxi C₃; y dos de los restantes son H y dos de los restantes son alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; y Z es OR₉ siendo R₉ H.

Por ejemplo, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y son alquilo C₁; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos, preferentemente R₅, es alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅, por ejemplo alquenoiloxi C₃ o C₄, especialmente alquenoiloxi C₃; y dos de los restantes, preferentemente R₃ y R₇, son H y dos de los restantes, preferentemente R₄ y R₆, son alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁, especialmente alquilo C₁; y Z es OR₉ siendo R₉ H.

Como alternativa, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y se seleccionan entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y tres de ellos, preferentemente R₃ y R₄ y R₅, son alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀, y los restantes, preferentemente R₆ y R₇ son H; y Z es OR₉ siendo R₉ H.

Por ejemplo, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y son alquilo C₁; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y tres de ellos, preferentemente R₃ y R₄ y R₅, son alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀, y los restantes, preferentemente R₆ y R₇ son H; y Z es OR₉ siendo R₉ H.

Como alternativa, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son diferentes y se seleccionan entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y dos de ellos, preferentemente R₄ y R₅, son alcoxi C₁-C₈, preferentemente alcoxi C₁-C₆ y lo más preferentemente alcoxi C₁-C₃, especialmente alcoxi C₁; y los restantes, preferentemente R₃, R₆ y R₇, son H y Z es OR₉ siendo R₉ H.

Por ejemplo, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son diferentes y son H y alquilo C₂; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y dos de ellos, preferentemente R₄ y R₅, son alcoxi C₁-C₈, preferentemente alcoxi C₁-C₆ y lo más preferentemente alcoxi C₁-C₃, especialmente alcoxi C₁; y los restantes, preferentemente R₃, R₆ y R₇, son H y Z es OR₉ siendo R₉ H.

Como alternativa, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son diferentes y se seleccionan entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos, preferentemente R₅, es N(R₈)₂ formando R₈ un sistema alicíclico C₃-C₉, preferentemente un sistema alicíclico C₃-C₇, más preferentemente un sistema alicíclico C₄-C₆ y lo más preferentemente un sistema alicíclico C₅ o C₆, junto con el átomo de N de conexión, en donde uno o más, preferentemente uno, átomos de carbono se reemplazan con O; y los restantes, preferentemente R₃, R₄, R₆ y R₇, son H y Z es OR₉ siendo R₉ H.

Por ejemplo, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son diferentes y son H y alquilo C₂; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y uno de ellos, preferentemente R₅, es N(R₈)₂ formando R₈ un sistema alicíclico C₃-C₉, preferentemente un sistema alicíclico C₃-C₇, más preferentemente un sistema alicíclico C₄-C₆ y lo más preferentemente un sistema alicíclico C₅ o C₆, junto con el átomo de N de conexión, en donde uno o más,

preferentemente uno, átomos de carbono se reemplazan con O; y los restantes, preferentemente R₃, R₄, R₆ y R₇, son H y Z es OR₉ siendo R₉ H.

5 Como alternativa, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y se seleccionan entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; R₄ y R₅ forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁, preferentemente H, y Z es OR₉ siendo R₉ H.

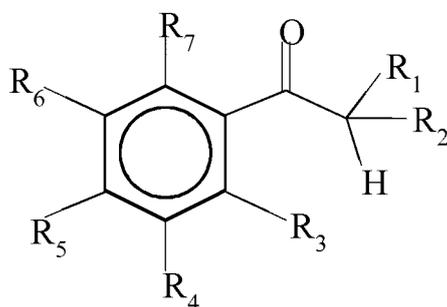
15 Por ejemplo, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y son alquilo C₁; R₄ y R₅ forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo; y los restantes son H y Z es OR₉ siendo R₉ H.

20 Como alternativa, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y se seleccionan entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₈ lineal, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₆ lineal, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, por ejemplo alquilo C₁-C₄ lineal, y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal, por ejemplo alquilo C₁ o C₂, especialmente alquilo C₁; R₄ y R₅ forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo; y uno de los R restantes, preferentemente R₃, es alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alqueno C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alquenoiloxi C₂-C₈, preferentemente alquenoiloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alquenoiloxi C₃-C₅; y alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀ y los restantes son H, y Z es OR₉ siendo R₉ H.

30 Por ejemplo, la cetona α-funcionalizada de fórmula general I es una cetona, en donde R₁ y R₂ son iguales y son alquilo C₁; R₄ y R₅ forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula general I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, lo más preferentemente naftilo; y uno de los R restantes, preferentemente R₃, es alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀ y los restantes son H, y Z es OR₉ siendo R₉ H.

35 Se entiende que la cetona α-funcionalizada de fórmula general I se prepara por un proceso específico, concretamente un proceso en un solo recipiente, que evita etapas de purificación complicadas para obtener las cetonas α-funcionalizadas deseadas. De esta manera, se aumentan el rendimiento y la pureza de las cetonas α-funcionalizadas deseadas. Además, el proceso permite la preparación de cetonas α-funcionalizadas que no han sido accesibles hasta ahora por los procesos de la técnica anterior y, por lo tanto, también da como resultado nuevas cetonas α-funcionalizadas que pueden utilizarse como fotoiniciadores.

40 El proceso está caracterizado por que una cetona de fórmula general II



45 en donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son como se han definido anteriormente, se pone en contacto en condiciones de transferencia de fase con un alcano C₂-C₈ y/o alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenado, y una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente.

55 Con respecto a la definición de la cetona α-funcionalizada, el R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ y realizaciones preferidas de los mismos, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se analizan los detalles

técnicos de la cetona α -funcionalizada de fórmula general I obtenida por el proceso de la presente invención.

En una realización, la cetona de fórmula general II se pone en contacto en condiciones de transferencia de fase con el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado, y la base junto con la forma protonada de Z.

Con respecto a la definición de Z y realizaciones preferidas del mismo, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se analizan los detalles técnicos de la cetona α -funcionalizada de fórmula general I obtenida por el proceso de la presente invención. Por consiguiente, debe entenderse que el experto entenderá fácilmente lo que se quiere decir con la expresión "forma protonada de Z".

Sin embargo, el proceso se realiza preferentemente poniendo en contacto la cetona de fórmula general II en condiciones de transferencia de fase con el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado, y la base junto con la forma protonada de Z, si Z en la fórmula general I es NHR_9 o $NR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_9 , R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquenilarilalcoxi C_9-C_{15} , alquenilarilalquilo C_9-C_{15} ; o R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

Por consiguiente, la forma protonada de Z es preferentemente $HNHR_9$ o $HNR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_9 , R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquenilarilalcoxi C_9-C_{15} , alquenilarilalquilo C_9-C_{15} ; o R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

Se prefiere que el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado sea alcano C_2-C_6 y/o alqueno C_2-C_6 al menos parcialmente halogenado, más preferentemente un alcano C_2-C_4 y/o alqueno C_2-C_4 al menos parcialmente halogenado. Por ejemplo, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado es un alcano C_2 o C_3 y/o alqueno C_2 o C_3 al menos parcialmente halogenado, por ejemplo un alcano C_2 y/o alqueno C_2 al menos parcialmente halogenado.

El alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado puede estar al menos parcialmente clorado y/o bromado. Por ejemplo, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está al menos parcialmente clorado o bromado. Como alternativa, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está al menos parcialmente clorado y bromado, y por lo tanto es un alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 halogenado mixto.

Preferentemente, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está al menos parcialmente clorado.

En una realización, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está totalmente halogenado. Preferentemente, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado es un alcano C_2-C_6 y/o alqueno C_2-C_6 totalmente halogenado, más preferentemente un alcano C_2-C_4 y/o alqueno C_2-C_4 totalmente halogenado. Por ejemplo, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado es un alcano C_2 o C_3 y/o alqueno C_2 o C_3 totalmente halogenado.

Por ejemplo, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado puede estar totalmente clorado y/o bromado. Por ejemplo, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está totalmente clorado o bromado. Como alternativa, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está totalmente clorado y bromado, y por lo tanto es un alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 halogenado mixto.

Preferentemente, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado está totalmente clorado.

En una realización, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado se selecciona entre hexacloroetano, tetracloroetileno, pentacloropropano, hexabromoetano, tetrabromoetileno, pentabromopropano y mezclas de los mismos. Preferentemente, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado es hexacloroetano, tetracloroetileno y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado es hexacloroetano o tetracloroetileno.

En una realización, el alcano C_2-C_8 y/o alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenado es hexacloroetano y tetracloroetileno.

Otro componente esencial del proceso es la adición de una base. Es un requisito de la presente invención que la base se seleccione entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalino, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalino, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha

definido anteriormente.

En una realización, la base se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido sódico; hidróxido de litio; hidróxido potásico; alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico; alcóxido C₁-C₆ de litio, preferentemente alcóxido C₁-C₄ de litio y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ de litio; alcóxido C₁-C₆ potásico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ potásico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ potásico; y mezclas de los mismos. Preferentemente, la base se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido sódico y alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico. Lo más preferentemente, la base es hidróxido sódico. Esta realización se prefiere especialmente si Z en la fórmula general I es OR₉, siendo R₉ H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, arilalquilo C₇-C₁₅, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, alquenoilarilalquilo C₉-C₁₅.

Como alternativa, la base se selecciona entre alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico; alcóxido C₁-C₆ de litio, preferentemente alcóxido C₁-C₄ de litio y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ de litio; alcóxido C₁-C₆ potásico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ potásico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ potásico, y mezclas de los mismos, junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente. Preferentemente, la base se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido sódico y alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico, y mezclas de los mismos. En una realización, la base es hidróxido sódico y/o alcóxido C₁ sódico. Por ejemplo, la base es hidróxido sódico y alcóxido C₁ sódico, es decir, una mezcla de hidróxido sódico y alcóxido C₁ sódico. Como alternativa, la base es hidróxido sódico o alcóxido C₁ sódico, preferentemente hidróxido sódico. La combinación de una base con la forma protonada de Z se prefiere especialmente si Z en la fórmula general I es NHR₉ o NR₁₀R₁₁ seleccionándose R₉, R₁₀ y R₁₁ independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alquenoiloxi C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alquenoiloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, arilalquilo C₇-C₁₅, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenoilarilalcoxi C₉-C₁₅, alquenoilarilalquilo C₉-C₁₅; o R₁₀ y R₁₁ forman un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

La base puede añadirse tal cual al proceso. Como alternativa, la base está en forma de una solución acuosa o la base se proporciona en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende metanol, etanol, n-propanol, *terc*-butanol, diclorometano, tetracloroetileno, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, tal como 1,3-dioxano o 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter dimetilico de dietilenglicol, éter dimetilico de trietilenglicol y mezclas de los mismos. Preferentemente, la base se proporciona en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente orgánico es tetracloroetileno.

El proceso de la presente invención puede realizarse en un amplio intervalo de temperaturas. Sin embargo, se prefiere que el proceso se realice a temperatura elevada. Por ejemplo, el proceso se realiza a una temperatura de al menos 30 °C, preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 40 a 100 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 a 90 °C.

Se entiende además que el proceso puede realizarse en un disolvente orgánico. Preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende metanol, etanol, n-propanol, *terc*-butanol, diclorometano, tetracloroetileno, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, tal como 1,3-dioxano o 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter dimetilico de dietilenglicol, éter dimetilico de trietilenglicol y mezclas de los mismos.

Si la base se proporciona en un disolvente orgánico, el disolvente orgánico es preferentemente el mismo que el empleado en el proceso.

Es un requisito adicional de la presente invención que el proceso se realice en condiciones de transferencia de fase. Dichas condiciones de transferencia de fase son bien conocidas en la técnica de tal forma que el experto aplicará fácilmente las condiciones de reacción que sean adecuadas para la reacción mencionada. El experto también puede aplicar variantes de tales reacciones que son conocidas *per se* y no se mencionan con detalle en el presente documento.

En particular, la puesta en contacto del compuesto de fórmula II se realiza en presencia de un catalizador de transferencia de fase con el alcano C₂-C₈ y/o alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenado, y una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente.

El catalizador de transferencia de fase puede seleccionarse entre cualquier catalizador de transferencia de fase conocido en la técnica. Sin embargo, el catalizador de transferencia de fase se selecciona preferentemente entre una sal de amonio cuaternario, cloruro de tetraalquilfosfonio, bromuro de tetraalquilfosfonio y mezclas de los mismos. Más

preferentemente, el catalizador de transferencia de fase es una sal de tetraalquilamonio o una sal de trialquilarilamonio, y lo más preferentemente el catalizador de transferencia de fase se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cetil piridinio y mezclas de los mismos.

Dichos catalizadores de transferencia de fase son bien conocidos en la técnica de tal forma que el experto aplicará fácilmente los catalizadores que sean adecuados para la reacción mencionada. El experto también puede aplicar variantes de tales catalizadores que son conocidos *per se* y no se mencionan con detalle en el presente documento.

La cantidad de catalizadores de transferencia de fase puede elegirse según se desee dentro de amplios límites, preferentemente del 0,1 al 100 % en peso, basándose en el peso de la cetona de fórmula general II.

Una ventaja del presente proceso es que el proceso puede realizarse en un proceso en un solo recipiente, y por lo tanto evita etapas de purificación complicadas para obtener las cetonas α -funcionalizadas deseadas. De esta manera, se aumentan el rendimiento y la pureza de las cetonas α -funcionalizadas deseadas.

La expresión "proceso en un solo recipiente" en el significado de la presente invención se refiere a un proceso que puede realizarse sin aislamiento ni purificación de los productos intermedios.

Por lo tanto, se entiende que la cetona α -funcionalizada se obtiene en una reacción de un solo recipiente.

Se ha descubierto que la secuencia de adición de los reactivos es importante para el éxito de la reacción. Los mejores rendimientos se obtienen cuando la cetona de fórmula general II, el catalizador de transferencia de fase, la base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o la base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente y, si está presente, el disolvente orgánico, se ponen primero en contacto y se dosifica el alcano C₂-C₈ y/o alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenado.

La reacción y la puesta en contacto se realizan mezclando los componentes, es decir, la cetona de fórmula general II, el catalizador de transferencia de fase, el alcano C₂-C₈ y/o alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenado y la base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o la base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino, alcóxido C₁-C₈ de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente. El experto adaptará las condiciones de mezclado (tales como la configuración de las herramientas de mezclado y la velocidad de mezclado) de acuerdo con su equipo de proceso.

El proceso de la presente invención puede comprender etapas adicionales para el aislamiento y/o purificación de las cetonas α -funcionalizadas obtenidas de fórmula general I.

Por ejemplo, el proceso puede comprender adicionalmente una etapa de

- i) separar las fases orgánica y acuosa obtenidas, y/o
- ii) extraer la fase acuosa obtenida con el disolvente orgánico empleado en el proceso y combinar las fases orgánicas obtenidas, y/o
- iii) acidificar la fase orgánica obtenida a un pH de 3 a 6.5.

En una realización, el proceso comprende adicionalmente las etapas de

- i) separar las fases orgánica y acuosa obtenidas, y
- ii) extraer la fase acuosa obtenida con el disolvente orgánico empleado en el proceso y combinar las fases orgánicas obtenidas, y
- iii) acidificar la fase orgánica obtenida a un pH de 3 a 6.5.

Adicionalmente, el proceso puede comprender además una etapa de secado de las cetonas α -funcionalizadas obtenidas de fórmula general I.

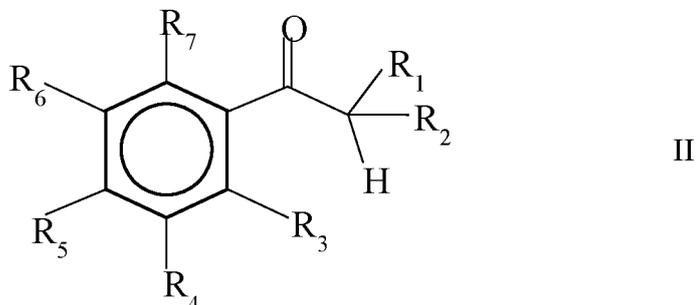
La cetona de fórmula general II empleada puede α -funcionalizarse fácilmente con altos rendimientos y pureza. El residuo del tratamiento, que consiste principalmente en disolvente orgánico y catalizador de transferencia de fase (inalterado), puede reutilizarse en el proceso, por ejemplo, como disolvente y catalizador de transferencia de fase (re-halogenado).

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona una cetona α -funcionalizada obtenida por el proceso que se define en el

presente documento.

Por lo tanto, la cetona α -funcionalizada se obtiene por un proceso que comprende la puesta en contacto de una cetona de fórmula general II

5



en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son como se han definido anteriormente, en condiciones de transferencia de fase con un alcano C_2 - C_8 y/o alqueno C_2 - C_8 al menos parcialmente halogenado, y una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C_1 - C_8 de metal alcalino, alcóxido C_1 - C_8 de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C_1 - C_8 de metal alcalino, alcóxido C_1 - C_8 de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente.

10

15

Con respecto a la definición de la cetona α -funcionalizada, la cetona de fórmula general II, el R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 y realizaciones preferidas de los mismos, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se analizan los detalles técnicos del proceso y la cetona α -funcionalizada de fórmula general I obtenida por el proceso de la presente invención.

20

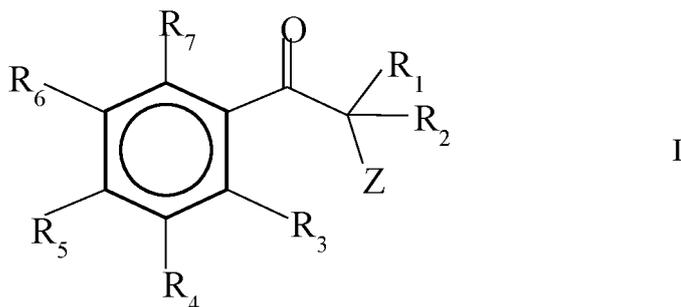
Sorprendentemente, los inventores han descubierto que el proceso permite la preparación de cetonas α -funcionalizadas que no han sido accesibles hasta ahora por los procesos de la técnica anterior y, por lo tanto, también da como resultado nuevas cetonas α -funcionalizadas que pueden utilizarse como fotoiniciador.

25

En otro aspecto, la presente memoria descriptiva se refiere, por lo tanto, a una cetona α -funcionalizada como se define en el presente documento, con la condición de que al menos uno de R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 sea alquenilo C_2 - C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquenilo C_2 - C_6 y lo más preferentemente alquenilo C_2 - C_3 , alquenilo C_2 - C_8 , preferentemente alquenilo C_2 - C_6 y lo más preferentemente alquenilo C_3 - C_5 , y alquenilarilalcoxi C_9 - C_{15} , preferentemente alquenilarilalcoxi C_9 - C_{12} y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C_9 - C_{10} . La cetona α -funcionalizada se obtiene preferentemente por el proceso de la presente invención.

30

Por lo tanto, la nueva cetona α -funcionalizada es preferentemente una cetona α -funcionalizada de fórmula general I,



35

en donde R_1 y R_2 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_1 - C_8 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3 - C_8 , alqueno C_2 - C_8 lineal o ramificado, cicloalqueno C_5 - C_8 , alqueno C_2 - C_8 lineal o ramificado, arilo C_6 - C_{14} o forman cicloalquilo C_3 - C_{12} o cicloalqueno C_5 - C_{12} junto con el átomo de C de conexión; R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_1 - C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2 - C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_8 , arilo C_6 - C_{14} , cicloalcoxi C_3 - C_8 , arilalcoxi C_7 - C_{15} , alquenilarilalcoxi C_9 - C_{15} , $N(R_8)_2$ o SR_8 seleccionándose R_8 entre alquilo C_1 - C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2 - C_8 lineal o ramificado, arilo C_6 - C_{14} , alcoxi C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_8 , cicloalcoxi C_3 - C_8 , arilalcoxi C_7 - C_{15} , alquenilarilalcoxi C_9 - C_{15} o R_8 forma un sistema alicíclico C_3 - C_9 junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, o dos R adyacentes forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I; Z se selecciona entre OR_9 , NHR_9 y $NR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_9 , R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1 - C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2 - C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1 - C_8 ,

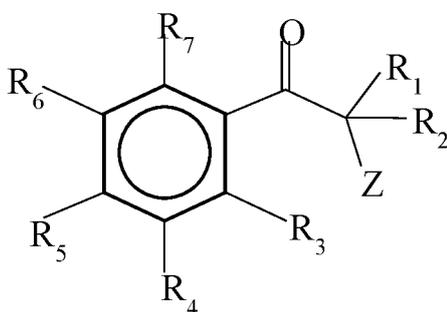
45

alqueniloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, arilalquilo C₇-C₁₅, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, alquenilarilalquilo C₉-C₁₅; o R₁₀ y R₁₁ forman un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O; con la condición de que al menos uno de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ sea alquenilo C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquenilo C₂-C₈ lineal, preferentemente alquenilo C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquenilo C₂-C₆ lineal, y lo más preferentemente alquenilo C₂-C₃, alqueniloxi C₂-C₈, preferentemente alqueniloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueniloxi C₃-C₅, y alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀.

Con respecto a la definición de la cetona α-funcionalizada, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y Z y realizaciones preferidas de los mismos, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se analizan los detalles técnicos del proceso y la cetona α-funcionalizada de fórmula general I obtenida por el proceso de la presente invención.

Por lo tanto, un aspecto adicional se refiere al uso de la nueva cetona α-funcionalizada como fotoiniciador.

De manera más precisa, la presente memoria descriptiva también se refiere al uso de una cetona α-funcionalizada de fórmula general I como fotoiniciador,



en donde R₁ y R₂ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₈, alquenilo C₂-C₈ lineal o ramificado, cicloalquenilo C₅-C₈, alquino C₂-C₈ lineal o ramificado, arilo C₆-C₁₄ o forman cicloalquilo C₃-C₁₂ o cicloalquenilo C₅-C₁₂ junto con el átomo de C de conexión; R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alquenilo C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueniloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, cicloalcoxi C₃-C₈, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alquenilo C₂-C₈ lineal o ramificado, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₈, alqueniloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅ o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, o dos R adyacentes forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I; Z se selecciona entre OR₉, NHR₉ y NR₁₀R₁₁ seleccionándose R₉, R₁₀ y R₁₁ independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alquenilo C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueniloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, arilalquilo C₇-C₁₅, arilalcoxi C₇-C₁₅, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, alquenilarilalquilo C₉-C₁₅; o R₁₀ y R₁₁ forman un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O; con la condición de que al menos uno de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ sea alquenilo C₂-C₈ lineal o ramificado, por ejemplo alquenilo C₂-C₈ lineal, preferentemente alquenilo C₂-C₆ lineal o ramificado, por ejemplo alquenilo C₂-C₆ lineal, y lo más preferentemente alquenilo C₂-C₃, alqueniloxi C₂-C₈, preferentemente alqueniloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueniloxi C₃-C₅, y alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀.

Con respecto a la definición de la cetona α-funcionalizada, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y Z y realizaciones preferidas de los mismos, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se analizan los detalles técnicos del proceso y la cetona α-funcionalizada de fórmula general I obtenida por el proceso de la presente invención.

Un aspecto adicional se refiere a una composición fotopolimerizable que comprende la cetona α-funcionalizada como se define en el presente documento y al menos un compuesto insaturado fotopolimerizable.

Se entiende que, como el al menos un compuesto insaturado fotopolimerizable, puede emplearse cualquier compuesto insaturado fotopolimerizable que se utilice normalmente en los artículos que se desea preparar y sea bien conocido. Por ejemplo, el al menos un compuesto insaturado fotopolimerizable puede ser un compuesto como el que se describe en el documento WO 2004/099262 A1.

La composición fotopolimerizable también puede contener aditivos opcionales y/u otros fotoiniciadores opcionales y/o un coiniador. Los aditivos y/o fotoiniciadores y/o coiniador opcionales no están limitados e incluyen cualquier aditivo y/o fotoiniciador y/o coiniador empleado normalmente en los artículos que se desea preparar y que son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los aditivos y/o fotoiniciadores y/o coiniador pueden ser uno o más compuestos descritos como aditivos (C) y/o fotoiniciadores y/o coiniador (D) en el documento WO 2004/099262 A1.

Por lo tanto, un aspecto adicional se refiere al uso de la composición fotopolimerizable que comprende la cetona α -funcionalizada y al menos un compuesto insaturado fotopolimerizable, como se define en el presente documento, como fotoiniciador.

5 Se prefiere que la cetona α -funcionalizada de fórmula general I o la composición fotopolimerizable que comprende la cetona α -funcionalizada y al menos un compuesto insaturado fotopolimerizable como se define en el presente documento se use como fotoiniciador en un método para preparar un artículo.

10 Por lo tanto, la cetona α -funcionalizada de fórmula general I o la composición fotopolimerizable que comprende la cetona α -funcionalizada y al menos un compuesto insaturado fotopolimerizable como se define en el presente documento se usa preferentemente como fotoiniciador en un artículo, preferentemente un artículo de envasado, más preferentemente un artículo de envasado de alimentos o bebidas, un artículo de revestimiento de suelo o un artículo de mobiliario.

15 Con respecto a la definición de la cetona α -funcionalizada, la composición fotopolimerizable y realizaciones preferidas de las mismas, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se analizan los detalles técnicos del proceso y la cetona α -funcionalizada de fórmula general I obtenida por el proceso de la presente invención.

20 En vista de las ventajas obtenidas, la presente memoria descriptiva se refiere, en otro aspecto, a un método para preparar un artículo. El método comprende las etapas de

- 25 a) preparar una composición de recubrimiento y/o de tinta que comprende la cetona α -funcionalizada como se define en el presente documento o la composición fotopolimerizable que comprende una cetona α -funcionalizada como se define en el presente documento,
 b) aplicar la composición de recubrimiento y/o de tinta al menos parcialmente sobre al menos una superficie de un artículo, y
 c) curar la composición de recubrimiento y/o de tinta por medio de radiación ultravioleta.

30 Con respecto a la definición de la cetona α -funcionalizada, la composición fotopolimerizable y realizaciones preferidas de las mismas, se hace referencia a las declaraciones proporcionadas anteriormente cuando se analizan los detalles técnicos del proceso y la cetona α -funcionalizada de fórmula general I obtenida por el proceso de la presente invención.

35 Se entiende que las composiciones de recubrimiento y/o de tinta son bien conocidas por los expertos y no es necesario describirlas con más detalle en la presente solicitud. Por lo tanto, puede emplearse cualquier composición de recubrimiento y/o de tinta que se use normalmente para los artículos que se desea preparar y que sea bien conocida. El experto en la materia adaptará la composición de recubrimiento y/o de tinta de acuerdo con el artículo que se desea preparar y/o su equipo de proceso.

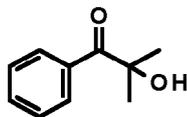
40 Además, puede emplearse cualquier medio de aplicación adecuado conocido en la técnica para realizar la etapa de aplicación b). Sin embargo, la etapa de aplicación b) se realiza preferentemente mediante aplicación con brocha, goteo, impresión, pulverización, inmersión y similares. Lo más preferentemente, la etapa de aplicación b) tiene lugar por pulverización.

45 Puede usarse cualquier medio de curado adecuado que use radiación ultravioleta conocido en la técnica para realizar la etapa de curado c). Dichas etapas de curado son bien conocidas en la técnica y el experto adaptará las condiciones de curado de acuerdo con su equipo de proceso y el artículo que se desea preparar.

50 En vista de lo anterior, la presente memoria descriptiva se refiere, en otro aspecto, a un artículo obtenido por un método para preparar un artículo, como se define en el presente documento.

55 Se prefiere que el artículo sea un artículo de envasado, un artículo de revestimiento de suelo o un artículo de mobiliario. Si el artículo es un artículo de envasado, el artículo es preferentemente un artículo de envasado de alimentos o bebidas. Si el artículo es un artículo de revestimiento de suelo, el artículo es preferentemente una baldosa, lo más preferentemente una baldosa cerámica, vinílica o compuesta, o una tarima, lo más preferentemente una tarima de madera o compuesta.

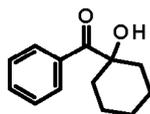
60 El alcance y el interés de la invención se entenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos que pretenden ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitantes.

Ejemplos**Ejemplo 1: Preparación de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona**

Un matraz de 500 ml de múltiples bocas con camisa de doble pared, equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, conectado a un termostato, termómetro y embudo de adición, se carga con 59,3 g (400 mmol) de isobutirofenona, 2,58 g (8 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y 373,3 g (2,80 mol) de solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Esto se calienta con agitación a 82-85 °C, y en 90 minutos se añade una solución de 94,7 g (408 mmol) de hexacloroetano en 199 g de tetracloroetileno. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas más a 84 °C. Después, la temperatura se disminuye hasta 60 °C y se deja en reposo sin agitación para la separación de fases. La fase orgánica inferior se separa; la fase acuosa se extrae con 50 g de tetracloroetileno, las fases orgánicas se combinan y se añaden 100 g de agua. Después, el pH se ajusta a 6,0 usando ácido acético al 5 %. La fase orgánica se separa y se destila al vacío.

Rendimiento: 56,8 g (86,5 %) de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona en forma de un aceite de color amarillo pálido; p.e. 96 °C, 1 mbar, pureza del 99 % (GC). Los datos de RMN son idénticos a los datos de una muestra de referencia auténtica.

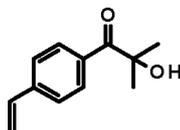
El tetracloroetileno (p.e. 55 °C, 200 mbar) se recupera casi cuantitativamente (94 %, pureza del 99,6 %).

Ejemplo 2: Preparación de (1-hidroxiclohexil)fenil cetona

Un matraz de 500 ml de múltiples bocas con camisa de doble pared, equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y un embudo de adición conectado a un termostato, se carga con 75,3 g (400 mmol) de ciclohexil fenil cetona, 2,58 g (8 mmol) de bromuro de tetrabutilamonio y 373,3 g (2,80 mol) de solución acuosa al 30 % de hidróxido sódico. Esto se calienta con agitación a 82-85 °C y en 90 minutos se añade una solución de 96,6 g (408 mmol) de hexacloroetano en 199 g de tetracloroetileno. La mezcla de reacción se agita durante 3 horas más a 84 °C. Después, la temperatura se disminuye hasta 60 °C y se deja en reposo sin agitación para la separación de fases. La fase orgánica inferior se separa; la fase acuosa se extrae con 50 g de tetracloroetileno, las fases orgánicas se combinan y se añaden 100 g de agua. Después, el pH se ajusta a 6,0 usando ácido acético al 5 %. La fase orgánica se separa y el producto se destila al vacío.

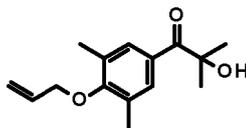
Rendimiento: 66,3 g (81,2 %) de (1-hidroxiclohexil) fenil cetona (Irgacure 184) en forma de un aceite de color amarillo pálido; p.e. 143 °C, 0,7 mbar, pureza del 95 % (GC). Los datos de RMN son idénticos a los datos de una muestra de referencia auténtica.

El tetracloroetileno (p.e. 55 °C, 200 mbar) se recupera casi cuantitativamente (97 %, pureza del 99,5 %).

Ejemplo 3: Preparación de 2-hidroxi-2-metil-1-(4-vinilfenil)propan-1-ona

En un matraz de 500 ml de múltiples bocas con camisa de doble pared, equipado con un termómetro, condensador de reflujo y un agitador mecánico, se cargan 4-vinilisobutirofenona (1,20 g, 6,89 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (44 mg, 0,14 mmol), solución al 30 % de hidróxido sódico (6,5 g, 48,8 mmol), tetracloroetileno (6 g) y ProStab (solución al 1 % en tolueno, 0,02 g). La mezcla se calienta a 50 °C con agitación y se añade gota a gota una solución de hexacloroetano (2,19 g, 9,25 mmol) en tetracloroetileno (5 g) en un tiempo de 30 minutos. La agitación se continúa durante una noche a 50 °C, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se extrae con tetracloroetileno (3 x 10 ml). La fase orgánica se acidifica a pH 4 con ácido acético al 5 %, se lava con agua (3 x 10 ml) y se seca con sulfato sódico. El disolvente se evapora para dar el producto [1,12 g, 5,89 mmol, 86 %] en forma de un aceite de color amarillo pálido.

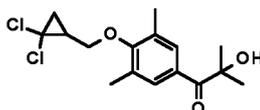
¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,61 (s, 6 H), 4,16 (s a, 1 H), 5,40 (dd, 1 H), 5,87 (dd, 1 H), 6,74 (dd, 1 H), 7,44-7,48 (m, 2 H), 7,98-8,02 ppm (m, 2 H).

Ejemplo 4: Preparación de 1-(4-aliloxi-3,5-dimetil-fenil)-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona

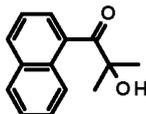
- 5 A un matraz de reacción que contiene 100 ml de benceno y la solución de NaOH (40 g, 1 mol) en 40 ml de agua se le añaden bromuro de tetrabutilamonio (2 g), 1-(4-aliloxi-3,5-dimetil-fenil)-2-metil-propan-1-ona (19,15 g, 0,082 mol, preparada como se describe a continuación) y hexacloroetano (39 g, 0,165 mol). La mezcla heterogénea se agita vigorosamente en atmósfera de nitrógeno durante 90 minutos a 60 °C. Después, la mezcla se enfría a temperatura ambiente y se diluye con 300 ml de agua y 250 ml de *t*-butil-metil éter. La fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con 200 ml de *t*-butil-metil éter. Las fases orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de magnesio y se evaporan. El producto semisólido (34 g) se cromatografía sobre gel de sílice con hexano-acetato de etilo (4:1) para proporcionar 18,69 g del producto del título en forma de un aceite de color amarillo claro.
- 10 ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7,73 (s, 2ArH), 6,15-6,07 (m, 1H), 5,48-5,47 (dd, 1H), 5,44-5,42 (dd, 1H), 4,38-4,36 (d, 2H, CH₂), 4,22 (s, 1H, OH), 2,34 (s, 2xCH₃), 1,64 (s, 2xCH₃)

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo con el ejemplo 4): Preparación de 1-(4-[(2,2-diclorociclopropil)-metoxi]-3,5-dimetil-fenil)-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona usando tetraclorometano

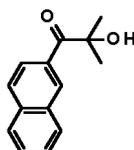
- 20 Realizando la reacción descrita en el ejemplo 4 en condiciones similares, pero reemplazando hexacloroetano por tetraclorometano, se llega a la formación de una cantidad considerable (-10 %) del subproducto 1-[4-[(2,2-diclorociclopropil)-metoxi]-3,5-dimetil-fenil]-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona.



- 25 Datos analíticos para 1-[4-[(2,2-diclorociclopropil)-metoxi]-3,5-dimetil-fenil]-2-hidroxi-2-metil-propan-1-ona:
Aceite incoloro
MS para C₁₆H₂₀Cl₂O₃ (331,23); encontrado M = 331.
¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm): 7,72 (s, 2 ArH), 4,20 (s, 1H, OH), 4,06-3,91 (m, 2H, CH₂-O), 2,36 (s, 2xCH₃), 2,19-2,11 (m, 1H), 1,77-1,72 (m, 1H), 1,61 (s, 2xCH₃), 1,35-1,25 (s, 1H).

Ejemplo 6: Preparación de 2-hidroxi-2-metil-1-(1-naftil)propan-1-ona

- 35 Usando el mismo equipo que en los ejemplos 1-5, a una mezcla de 1-isobutironaftona (1,40 g, 7,06 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (46 mg, 0,14 mmol), solución al 30 % de hidróxido sódico (6,6 g, 49,5 mmol) y tetracloroetileno (5 g) se le añade hexacloroetano (1,84 g, 7,77 mmol) disuelto en tetracloroetileno (4 g). Esta mezcla se agita a 50 °C durante 4,5 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añade ácido acético al 5 % para ajustar el pH a 4 y la fase orgánica se lava con agua (3 x 10 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico y se evapora a sequedad.
- 40 El producto en bruto se purifica por cromatografía en columna [C-C₆H₁₂/AcOEt, 4:1 v:v] y el compuesto del título se aísla en forma de un aceite de color amarillo pálido [0,95 g, 4,43 mmol, 63 %].
¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,52 (s, 6 H), 3,87 (s, 1 H), 7,43 (dd, 1 H), 7,47-7,53 (m, 2 H), 7,56 (dd, 1 H), 7,73-7,79 (m, 1 H), 7,82-7,87 (m, 1 H), 7,88-7,91 ppm (m, 1 H)

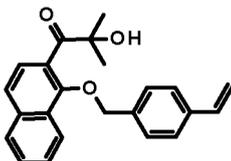
Ejemplo 7: Preparación de 2-hidroxi-2-metil-1-(2-naftil)propan-1-ona

- 50 Un matraz de tres bocas de 25 ml se carga 2-isobutironaftona (0,50 g, 2,52 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (16 mg, 0,05 mmol), solución de hidróxido sódico (30 %, 2,35 g, 17,65 mmol) y tetracloroetileno (10 g). A esto se le añade hexacloroetano (0,66 g, 2,77 mmol), disuelto en tetracloroetileno (2,5 g), y la mezcla de reacción se agita a 50 °C

durante una noche. Después de enfriar a temperatura ambiente, el pH se ajusta a 4 con ácido acético al 5 % y la fase orgánica se lava con agua (3 x 10 ml). La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico y la solución se evapora a sequedad. El producto en bruto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice [c-C₆H₁₂/AcOEt, 9:1 v:v],

5 ¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,71 (s, 6 H), 4,16 (s, 1 H), 7,53-7,63 (m, 2 H), 7,85-7,89 (m, 2 H), 7,95 (dd, 1 H), 8,05 (dd, 1 H), 8,60 (d, 1 H)

Ejemplo 8: Preparación de 2-hidroxi-2-metil-1-[1-[(4-vinilfenil)metoxi]-2-naftil]propan-1-ona



10

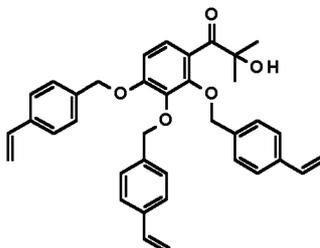
A una mezcla de 2-metil-1-[1-[(4-vinilfenil)metoxi]-2-naftil]propan-1-ona (0,40 g, 1,21 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (8 mg, 0,02 mmol), solución de hidróxido sódico (al 30 %, 1,13 g, 8,47 mmol) y tetracloroetileno (3,5 g) se le añade una solución de hexacloroetano (0,32 g, 1,33 mmol) en tetracloroetileno (1 g) a 50 °C. La agitación se continúa durante 4 h a 50 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, la fase orgánica se separa y la fase acuosa se extrae con tetracloroetileno (3 x 10 ml). Después, el pH de la fase orgánica se ajusta a 4 (ácido acético al 5 %), y la fase orgánica se lava con agua (3 x 10 ml), se seca sobre sulfato sódico y se evapora a sequedad. El producto en bruto se somete a cromatografía en columna [c-C₆H₁₂/AcOEt, 19:1 v:v] para dar el compuesto del título [0,42 g,

15

20

¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,45 (s, 6 H), 3,96 (s, 1 H), 5,04 (s, 2 H), 5,27 (dd, 1 H), 5,77 (dd, 1 H), 6,73 (dd, 1 H), 7,31 (d, 1 H), 7,40-7,47 (m, 4 H), 7,51-7,57 (m, 2 H), 7,67 (d, 1 H), 7,84-7,90 (m, 1 H), 8,11-8,16 ppm (m, 1H); ¹³C RMN (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 27,2, 78,3, 114,4, 122,5, 124,0, 124,7, 126,6, 127,0, 127,5, 127,7, 128,3, 128,9, 130,8, 135,7, 135,9, 136,4, 137,9, 151,7, 212,0 ppm

Ejemplo 9: Preparación de 2-hidroxi-2-metil-1-[2,3,4-tris[(4-vinilfenil)metoxi]fenil]propan-1-ona



30

En un matraz de tres bocas de 25 ml se cargan 2-metil-1-[2,3,4-tris[(4-vinilfenil)metoxi]fenil]propan-1-ona (250 mg, 0,46 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (3 mg, 0,01 mmol), solución de hidróxido sódico (al 30 %, 0,43 g, 3,22 mmol) y tetracloroetileno (2,5 g). A esto se le añade una solución de hexacloroetano (120 mg, 0,50 mmol) en tetracloroetileno (0,8 g). La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante una noche. Se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se extrae con tetracloroetileno (3 x 10 ml), y la fase orgánica se ajusta a un valor de pH de 4, se lavó con agua (3 x 10 ml), se seca sobre sulfato sódico y se evapora a sequedad. El residuo se cromatografía sobre gel de sílice [heptanos/AcOEt, 4:1 v:v], dando el compuesto del título [220 mg, 0,39 mmol, 86%] en forma de un aceite de color amarillo pálido.

35

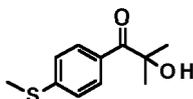
IGM

B 15265-EP ¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,35 (s, 6 H), 3,99 (s, 1 H), 5,04-5,10 (3 x s, 3 x 2 H), 5,22-5,30 (3 x dd superpuesto, 3 x 1 H), 5,71-5,79 (3 x dd superpuesto, 3 x 1 H), 6,65-6,78 (3 x dd superpuesto, 3 x 1 H), superpuesto con 6,76 (d, 1 H), 6,98 (d, 1 H), 7,20-7,44 ppm (m, 12 H); ¹³C RMN (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 27,3, 70,9, 75,4, 76,7, 78,0, 109,6, 123,3, 126,3, 126,4, 126,5, 127,3, 127,8, 128,9, 129,0, 135,8, 136,0, 136,4, 136,5, 136,6, 137,6, 137,7, 141,4, 150,0, 155,1, 210,4 ppm

40

Ejemplo 10: Preparación de 2-hidroxi-2-metil-1-(4-metiltiofenil)propan-1-ona

45



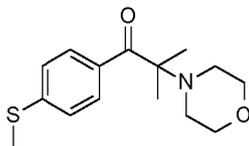
Se añadieron solución de hidróxido sódico (p = 50 %, 12,35 g, 154,4 mmol) y bromuro de tetrabutilamonio (0,15 g, 0,46 mmol) a una solución de 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-propan-1-ona (3,00 g, 15,4 mmol) y hexacloroetano (5,48 g, 23,16 mmol) en tetracloroetileno (8 ml). La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante cuatro horas. La solución

50

resultante se recogió con agua (20 ml) y las fases se separaron. El pH de la capa acuosa se ajustó a 3 con solución diluida de HCl. Después, se extrajo con tetracloroetileno (3 x 50 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (50 ml), se secaron sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró a presión reducida. El producto en bruto se

5 1H RMN (400,1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,64 (s, 6H), 2,54 (s, 3H), 4,12 (s ancho, 1H), 7,26-7,32 (m, 2H), 7,96-8,02 (m, 2 H) ppm. ^{13}C RMN (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ = 14,7, 28,6, 76,1, 124,79, 129,4, 130,3, 146,3 ppm.

Ejemplo de referencia 11: Preparación de 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolin-propan-1-ona



10

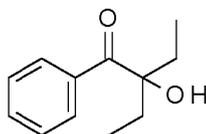
Una mezcla de metóxido sódico (al 30 % en metanol, 5,56 g, 30,9 mmol), metanol (5), 2-metil-1-(4-metiltiofenil)propan-1-ona (1,00 g, 5,14 mmol) y hexacloroetano (1,34 g, 5,66 mmol) se agitó a temperatura ambiente durante 2 d. Después, el metanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación a presión reducida y se añadieron morfolina

15 (22,4 g, 257 mmol) y solución de hidróxido sódico (al 50 %, 4,12 g, 51,5 mmol). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo durante 10 h. Después, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo se recogió con agua (30 ml). Las fases se separaron y el pH de la capa acuosa se ajustó a 1,0 con solución de ácido clorhídrico (1 M). La capa acuosa se extrajo con *terc*-butilmetiléter (3 x 50 ml) para retirar las impurezas. Después, el pH de la capa acuosa se ajustó a 14,0 con solución de hidróxido sódico

20 (al 50 %) y se extrajo de nuevo con *terc*-butilmetiléter (3 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas de la segunda extracción se lavaron con salmuera (50 ml), se secaron sobre Na_2SO_4 y el disolvente se retiró al vacío. El producto en bruto de 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolin-propan-1-ona se obtuvo en forma de cristales de color ligeramente amarillento, (0,91 g, 3,3 mmol, rendimiento del 63 %).

25 1H RMN (400,1 MHz, $CDCl_3$): δ = 1,31 (s, 6H), 2,53 (s, 3H), 2,55-2,61 (m, 4H), 3,66-3,73 (m, 4H), 7,20-7,26 (m, 2H), 8,49-8,54 (m, 2 H) ppm. ^{13}C RMN (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ = 14,4, 20,4, 47,2, 67,3, 68,3, 124,3, 130,3, 131,8, 144,9, 201,9 ppm. Punto de fusión: 66-68 °C

Ejemplo 12: Preparación de 2-etil-2-hidroxi-1-fenil-butan-1-ona



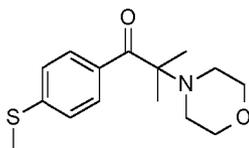
30

Se añadieron solución de hidróxido sódico (p = 50 %, 9,08 g, 113 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,19 g, 0,57 mmol) a una solución de 2-etil-1-fenil-butan-1-ona (2,00 g, 11,4 mmol) y hexacloroetano (2,96 g, 12,48 mmol) en tetracloroetileno (12 ml). La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 1,5 d. La solución resultante se recogió con

35 agua (20 ml) y las fases se separaron. El pH de la capa acuosa se ajustó a 3 con solución diluida de HCl (1 M) y se extrajo con tetracloroetileno (3 x 50 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (50 ml), se secaron sobre sulfato sódico y el disolvente se retiró a presión reducida. Se obtuvo 2-etil-2-hidroxi-1-fenil-butan-1-ona en forma de un aceite incoloro (2,09 g, 10,9 mmol, rendimiento del 96 %).

40 1H RMN (400,1 MHz, $CDCl_3$): δ = 0,82-0,86 (t, 6H), 1,92-2,04 (m, 2H), 2,06-2,18 (m, 2H), 4,39 (s, 1H), 7,45-7,54 (m, 2H), 7,58-7,65 (m, 1H), 7,97-8,05 (m, 2H) ppm.

Ejemplo 13: Preparación de 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolin-propan-1-ona



45

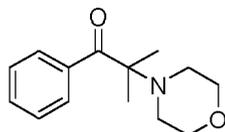
Una mezcla de metóxido sódico (al 30 % en metanol, 5,56 g, 30,9 mmol), metanol (5), 2-metil-1-(4-metiltiofenil)propan-1-ona (1,00 g, 5,14 mmol) y hexacloroetano (1,34 g, 5,66 mmol) se agitó a 40 °C durante 24 h. Después, se añadió morfolina

50 (22,4 g, 257 mmol) y el metanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación. Después, se añadieron solución de hidróxido sódico (al 50 %, 4,12 g, 51,5 mmol) e hidrogenosulfato de tetrabutilamonio (0,09 g, 0,27 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a la temperatura de reflujo durante 10 h. Después, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo se recogió con agua (30 ml). Las fases se separaron y el pH de la capa acuosa se ajustó a 7 con solución saturada de cloruro de amonio. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (50 ml), se secaron

sobre Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó. El producto en bruto se purificó por cromatografía preparativa de capa fina sobre gel de sílice [ciclohexano/acetato de etilo, 5:1 v:v]. Se obtuvo 2-metil-1-(4-metilfenil)-2-morfolin-propan-1-ona en forma de un aceite incoloro (0,95 g, 3,2 mmol, rendimiento del 61 %).

¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,31 (s, 6H), 2,53 (s, 3H), 2,55-2,61 (m, 4H), 3,66-3,73 (m, 4H), 7,20-7,26 (m, 2H), 8,49-8,54 (m, 2 H) ppm. ¹³C RMN (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 14,4, 20,4, 47,2, 67,3, 68,3, 124,3, 130,3, 131,8, 144,9, 201,9 ppm.

Ejemplo de referencia 14: Preparación de 2-metil-2-morfolin-1-fenilpropan-1-ona



10

Una mezcla de metóxido sódico (al 30 % en metanol, 22,1 g, 0,410 mol), metanol (30 ml), isobutirofenona (10,12 g, 68,28 mmol) y hexafluoroetano (32,33 g, 136,6 mmol) se agitó a 40 °C durante 2 d. Después, se añadieron más cantidad de metóxido sódico (al 30 % en metanol, 11,85 g, 0,221 mol) y otro equivalente de hexafluoroetano (16,2 g, 68,3 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 6 h. Después, el metanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación a presión reducida y se añadieron morfolina (150 g, 1,72 mol) y solución de hidróxido sódico (al 50 %, 54,6 g, 0,683 mol). La mezcla de reacción se agitó durante una noche a 110 °C. Después, se enfrió a temperatura ambiente y se vertió lentamente en una solución conc. de ácido clorhídrico (500 ml). La capa acuosa se separó, el pH se ajustó a 0 mediante la adición de más cantidad de solución conc. de ácido clorhídrico y después se extrajo con *tert*-butilmetiléter (3 x 200 ml) para retirar las impurezas. Después, el pH de la capa acuosa se ajustó a 14 con solución de hidróxido sódico (al 50 %) y se extrajo de nuevo con *tert*-butilmetiléter (3 x 200 ml). Las capas orgánicas combinadas de la segunda extracción se lavaron con salmuera (2 x 100 ml), se secaron sobre Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó. El producto en bruto de 2-metil-2-morfolin-1-fenilpropan-1-ona se obtuvo en forma de cristales de color rojo, (7,60 g, 32,6 mmol, rendimiento del 48 %).

15

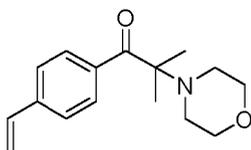
20

25

¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,34 (s, 6H), 2,57-2,63 (m, 4H), 3,68-3,76 (m, 4H), 7,40-7,46 (m, 2H), 7,50-7,54 (m, 1H), 8,53-8,58 (m, 2H) ppm. ¹³C RMN (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 20,3, 47,1, 67,4, 68,4, 124,9, 130,3, 132,4, 135,9, 203,3 ppm. Punto de fusión: 79-81 °C

Ejemplo de referencia 15: Preparación de 2-metil-2-morfolin-1-(4-vinilfenil)propan-1-ona

30



Una mezcla de metóxido sódico (al 30 % en metanol, 3,72 g, 68,9 mmol), metanol (5 ml), 2-metil-1-(4-vinilfenil)propan-1-ona (2,00 g, 11,5 mmol) y hexafluoroetano (5,45 g, 23,0 mmol) se agitó a 40 °C durante 2 d. Después, se añadieron más cantidad de metóxido sódico (al 30 % en metanol, 1,85 g, 34,2 mmol) y otro equivalente de hexafluoroetano (2,75 g, 11,4 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 6 h. Después, el metanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación a presión reducida y se añadieron morfolina (25,0 g, 0,287 mol) y solución de hidróxido sódico (al 50 %, 9,18 g, 0,115 mol). La mezcla de reacción se agitó durante una noche a 110 °C. Después, se enfrió a temperatura ambiente y se vertió lentamente en una solución conc. de ácido clorhídrico (50 ml). La capa acuosa se separó, el pH se ajustó a 0 mediante la adición de más cantidad de solución conc. de ácido clorhídrico y después se extrajo con *tert*-butilmetiléter (3 x 20 ml) para retirar las impurezas. Después, el pH de la capa acuosa se ajustó a 14 con solución de hidróxido sódico (al 50 %) y se extrajo de nuevo con *tert*-butilmetiléter (3 x 20 ml). Las capas orgánicas combinadas de la segunda extracción se lavaron con salmuera (2 x 10 ml), se secaron sobre Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó. El producto en bruto se purificó por cromatografía preparativa de capa fina sobre gel de sílice (C₆H₁₂ : AcOEt = 2 : 1, v: v). Se obtuvo 2-metil-2-morfolin-1-(4-vinilfenil)propan-1-ona en forma de un aceite incoloro, (1,78 g, 6,86 mmol, rendimiento del 60 %).

35

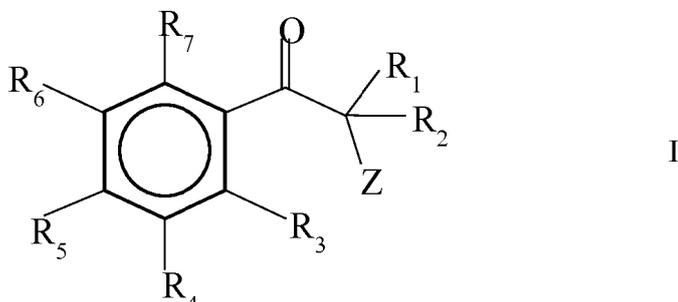
40

45

¹H RMN (400,1 MHz, CDCl₃): δ = 1,35 (s, 6H), 2,59-2,62 (m, 4H), 3,71-3,73 (m, 4H), 5,39 (dd, 1H), 5,89 (dd, 1H), 6,77 (dd, 1H), 7,42-7,50 (m, 2H), 8,51-8,58 (m, 2H) ppm. ¹³C RMN (100,6 MHz, CDCl₃): δ = 20,2, 47,1, 67,4, 68,4, 116,3, 125,6, 130,7, 134,9, 136,1, 141,4, 202,6 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de una cetona α -funcionalizada de fórmula general I,



5

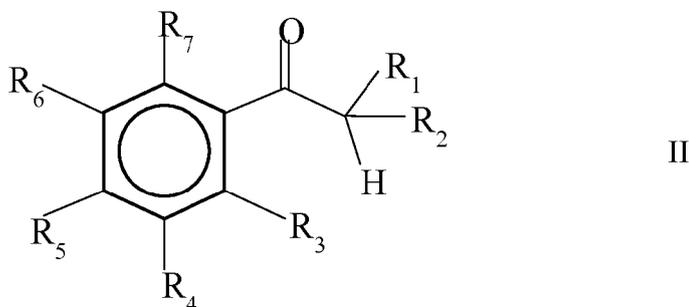
en la que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_8 , alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, cicloalqueno C_5-C_8 , alquino C_2-C_8 lineal o ramificado, arilo C_6-C_{14} o forman cicloalquilo C_3-C_{12} o cicloalqueno C_5-C_{12} junto con el átomo de C de conexión;

10 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquenilarilalcoxi C_9-C_{15} , $N(R_8)_2$ o SR_8 seleccionándose R_8 entre alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, arilo C_6-C_{14} , alcoxi C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquenilarilalcoxi C_9-C_{15} , o R_8 forma un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, o dos R adyacentes forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I;

15 Z se selecciona entre OR_9 , NHR_9 y $NR_{10}R_{11}$ seleccionándose R_9 , R_{10} y R_{11} independientemente entre H, alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, alqueno C_2-C_8 lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , cicloalquilo C_3-C_8 , cicloalcoxi C_3-C_8 , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} , arilalcoxi C_7-C_{15} , alquenilarilalcoxi C_9-C_{15} , alquenilarilalquilo C_9-C_{15} ; o R_{10} y R_{11} forman un sistema alicíclico C_3-C_9 junto con los átomos de N o C de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O;

20

caracterizado por que una cetona de fórmula general II



25

en la que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 son como se han definido anteriormente, se pone en contacto en condiciones de transferencia de fase con un alcano C_2-C_8 y/o un alqueno C_2-C_8 al menos parcialmente halogenados, y

30 i) una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalino, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalinotérreo y mezclas de los mismos, o

ii) una base seleccionada entre el grupo que comprende hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalino, alcóxido C_1-C_8 de metal alcalino y mezclas de los mismos junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente.

35

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** R_1 y R_2 son iguales.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** R_1 y R_2 se seleccionan entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal.

40

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** R_1 y R_2 son diferentes y se seleccionan independientemente entre H y alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, preferentemente alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C_1-C_3 lineal.

45

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** R_1 y R_2 forman cicloalquilo C_4-C_{10} ,

preferentemente cicloalquilo C₄-C₈ y lo más preferentemente cicloalquilo C₆, junto con el átomo de C de conexión.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son iguales.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se seleccionan entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal.

8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son diferentes y al menos uno de ellos se selecciona entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueniloxi C₂-C₈, alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅ o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión.

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 u 8, **caracterizado por que** uno de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ es alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alqueno C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alcoxi C₁-C₈, preferentemente alcoxi C₁-C₆ y lo más preferentemente alcoxi C₁-C₃; alqueniloxi C₂-C₈, preferentemente alqueniloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueniloxi C₃-C₅; alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀; o N(R₈)₂ o SR₈ seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado o R₈ forma un sistema alicíclico C₃-C₉ junto con el átomo de N de conexión; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal.

10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 u 8, **caracterizado por que** dos o tres de R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alqueno C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alcoxi C₁-C₈, preferentemente alcoxi C₁-C₆ y lo más preferentemente alcoxi C₁-C₃; alqueniloxi C₂-C₈, preferentemente alqueniloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueniloxi C₃-C₅; y alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀, y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal.

11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** R₃ y R₄ o R₄ y R₅ forman un sistema aromático junto con el anillo de benceno de fórmula I, preferentemente un sistema aromático bicíclico, tricíclico o tetracíclico, más preferentemente un sistema aromático seleccionado entre un sistema naftilo, antraceno y fenantreno.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** uno de los R restantes es alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alqueno C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueno C₂-C₃; alqueniloxi C₂-C₈, preferentemente alqueniloxi C₂-C₆ y lo más preferentemente alqueniloxi C₃-C₅; y alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₂ y lo más preferentemente alquenilarilalcoxi C₉-C₁₀; y los restantes se seleccionan independientemente entre H y alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, más preferentemente alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y lo más preferentemente alquilo C₁-C₃ lineal.

13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** Z es OR₉ seleccionándose R₉ entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, alqueno C₂-C₈ lineal o ramificado, alcoxi C₁-C₈, alqueniloxi C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, arilalcoxi C₇-C₁₅ y alquenilarilalcoxi C₉-C₁₅, preferentemente R₉ es H o Z es NR₁₀R₁₁ seleccionándose R₁₀ y R₁₁ independientemente entre H, alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₄, o R₁₀ y R₁₁ forman un sistema alicíclico C₃-C₆ junto con el átomo de N de conexión, opcionalmente uno o más átomos de carbono se reemplazan con O, preferentemente R₁₀ y R₁₁ forman un sistema alicíclico C₅-C₆ junto con el átomo de N de conexión y uno o más átomos de carbono se reemplazan con O.

14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** el alcano C₂-C₈ y/o el alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenados están totalmente halogenados, preferentemente el alcano C₂-C₈ y/o el alqueno C₂-C₈ al menos parcialmente halogenados se selecciona entre hexacloroetano, tetracloroetileno y mezclas de los mismos.

15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la base se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido sódico; hidróxido de litio; hidróxido potásico; alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico; alcóxido C₁-C₆ de litio, preferentemente alcóxido C₁-C₄ de litio y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ de litio; alcóxido C₁-C₆ potásico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ potásico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ potásico; y mezclas de los mismos; o la base se selecciona entre alcóxido C₁-C₆ sódico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ sódico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ sódico; alcóxido C₁-C₆ potásico, preferentemente alcóxido C₁-C₄ potásico y lo más preferentemente alcóxido C₁-C₂ potásico, junto con la forma protonada de Z como se ha definido anteriormente.

- 5 16. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la base está en forma de una solución acuosa o la base se proporciona en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende metanol, etanol, n-propanol, *terc*-butanol, diclorometano, tetracloroetileno, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, tal como 1,3-dioxano o 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol y mezclas de los mismos.
- 10 17. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por que** el proceso se realiza a una temperatura de al menos 30 °C, preferentemente en el intervalo de 30 a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 40 a 100 °C, y lo más preferentemente en el intervalo de 40 a 90 °C.
- 15 18. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado por que** el proceso se realiza en un disolvente orgánico, preferentemente el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que comprende metanol, etanol, n-propanol, *terc*-butanol, diclorometano, tetracloroetileno, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano, tal como 1,3-dioxano o 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol y mezclas de los mismos.
- 20 19. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado por que** el proceso se realiza en presencia de un catalizador de transferencia de fase, preferentemente el catalizador de transferencia de fase se selecciona entre una sal de amonio cuaternario, cloruro de tetraalquilfosfonio, bromuro de tetraalquilfosfonio y mezclas de los mismos, preferentemente el catalizador de transferencia de fase es una sal de tetraalquilamonio o una sal de trialquilarilamonio, más preferentemente el catalizador de transferencia de fase se selecciona entre el grupo que comprende hidróxido de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio, cetil piridinio y mezclas de los mismos.
- 25 20. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado por que** la cetona α -funcionalizada se obtiene en una reacción de un solo recipiente.
- 30 21. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado por que** el proceso comprende adicionalmente una etapa de
- 35 i) separar las fases orgánica y acuosa obtenidas, y/o
ii) extraer la fase acuosa obtenida con el disolvente orgánico empleado en el proceso y combinar las fases orgánicas obtenidas, y/o
(iii) acidificar la fase orgánica obtenida a un pH de 3 a 6,5.