

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 914 058**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/48** (2006.01)

**C07C 43/303** (2006.01)

**C07C 45/51** (2006.01)

**C07C 47/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2020 E 20194348 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2022 EP 3789375**

54 Título: **Proceso para preparar 4-penten-2-inal**

30 Prioridad:

**04.09.2019 JP 2019160879**

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

**07.06.2022**

73 Titular/es:

**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)  
6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-0004, JP**

72 Inventor/es:

**MIYAKE, YUKI;  
ISHIBASHI, NAOKI y  
KINSHO, TAKESHI**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 914 058 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 preparar 4-penten-2-inal

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para preparar 4-penten-2-inal.

10 **Antecedentes técnicos**

15 La polilla del hueso del aguacate (*Stenoma catenifer*) es una plaga de lo más grave que ataca el fruto del aguacate en América Central y del Sur tal como México, Guatemala, Perú, Ecuador, y Brasil. Por ejemplo, se rocían pesticidas de 7 a 11 veces en una temporada en algunas áreas de América del Sur. No obstante, se dice que el 60 % de los frutos está dañado. Una de las razones para esto es que las larvas de esta plaga penetran en la carne, lo que hace difícil el control con pesticidas. Según esto, el control biológico está atrayendo atención, y se piensa que el uso de feromona sexual es prometedor.

Una feromona sexual de *Stenoma catenifer* es el compuesto dieninal, (9Z)-9,13-tetradecadien-11-inal (bibliografía no de patente 1 y 2, enumeradas a continuación).

20 **Lista del estado de la técnica**

[Bibliografía no de patente]

25 [Bibliografía no de patente 1] Jocelyn G. Millar et al, Tetrahedron Letters. 2008, 49: 4820-4823.

[Bibliografía no de patente 2] Mark S. Hoddle et al, Ecology and Behavior. 2009, 102(4): 1460-1467.

[Bibliografía no de patente 3] Jones. E. R. H et al, Journal of the Chemical Society, 1958, 1054-1059.

30 **Compendio de la invención**

Se considera que el esqueleto enino terminal en (9Z)-9,13-tetradecadien-11-inal descrito anteriormente se puede construir a partir de 4-penten-2-inal que tiene un esqueleto similar. El 4-penten-2-inal se sintetiza, por ejemplo, por oxidación de 4-penten-2-in-1-ol con dióxido de manganeso en cloruro de metileno (bibliografía no de patente 3, enumerada anteriormente).

35 Sin embargo, el dióxido de manganeso usado en la oxidación en la bibliografía no de patente 3 produce una gran carga medioambiental. Además, la reacción de oxidación con frecuencia implica un peligro de explosión. Según esto, la práctica del método a una escala industrial es difícil. El rendimiento es tan extremadamente bajo como el 30 %.

40 La presente invención se ha hecho en las circunstancias anteriormente mencionadas, y proporciona un proceso para preparar 4-penten-2-inal, que se puede llevar a cabo sin el peligro asociado con una reacción de oxidación, y a una escala industrial.

45 Como resultado de las investigaciones intensas, los presentes inventores han encontrado que se puede preparar 4-penten-2-inal de forma eficaz y en un proceso corto hidrolizando un compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino y, por tanto, han completado la presente invención. El 4-penten-2-inal así producido es útil como un intermedio para preparar compuestos dieninal, tal como (9Z)-9,13-tetradecadien-11-inal.

50 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar 4-penten-2-inal de la siguiente fórmula (2):



55 el proceso comprende una etapa de

hidrolizar un compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino de la siguiente fórmula general (1):



60 en donde, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un grupo hidrocarbonado divalente, R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>, que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,

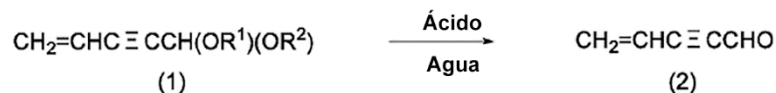
65 para obtener 4-penten-2-inal (2).

Según la presente invención, se prepara 4-penten-2-inal en un proceso corto y en un alto rendimiento. Además, el presente proceso para preparar 4-penten-2-inal según la presente invención no implica una reacción de oxidación y, por tanto, no implica un peligro de explosión.

## 5 Descripción detallada de la invención

Preparación de 4-penten-2-inal

El 4-penten-2-inal de la fórmula (2) se puede producir hidrolizando un compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino de la siguiente fórmula general (1) para producir 4-penten-2-inal (2), como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química.



15  $R^1$  y  $R^2$  representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, o  $R^1$  y  $R^2$  pueden estar unidos entre sí para formar un grupo hidrocarbonado divalente,  $R^1$ - $R^2$ , que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

20 Los ejemplos de un grupo hidrocarbonado monovalente incluyen grupos hidrocarbonados saturados lineales tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-decilo, un grupo n-undecilo, un grupo n-dodecilo; grupos hidrocarbonados saturados ramificados tal como un grupo isopropilo, un grupo 2-metilpropilo, y un grupo 2-metilbutilo; grupos hidrocarbonados insaturados lineales tal como un grupo 2-propenilo; grupos hidrocarbonados insaturados ramificados tal como un grupo 2-metil-2-propenilo; grupos hidrocarbonados saturados cíclicos tal como un grupo ciclopropilo; y sus isómeros. Una parte de los átomos de hidrógeno en estos grupos hidrocarbonados puede estar sustituida con un grupo metilo o un grupo etilo.

Un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, y un grupo n-butilo son preferidos en vista del manejo.

30 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado divalente incluyen grupos hidrocarbonados saturados lineales tal como un grupo etileno, un grupo 1,3-propileno, y un grupo 1,4-butileno; grupos hidrocarbonados saturados ramificados tal como un grupo 1,2-propileno, un grupo 2,2-dimetil-1,3-propileno, un grupo 1,2-butileno, un grupo 1,3-butileno, un grupo 2,3-butileno, y un grupo 2,3-dimetil-2,3-butileno; grupos hidrocarbonados insaturados lineales tal como un grupo 1-viniletileno; grupos hidrocarbonados insaturados ramificados tal como un grupo 2-metil-1,3-propileno; grupos hidrocarbonados insaturados cíclicos tal como un grupo 1,2-ciclopropileno y un grupo 1,2-ciclobutileno; y sus isómeros. Una parte de los átomos de hidrógeno en estos grupos hidrocarbonados puede estar sustituida con un grupo metilo o un grupo etilo.

40 En vista de la reactividad en la eliminación de un grupo saliente, la facilidad de purificación, y la disponibilidad, el grupo hidrocarbonado divalente es preferiblemente un grupo hidrocarbonado inferior, que tiene preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Estos tienen alta reactividad, y sus subproductos generados por desprotección son fácilmente eliminables por lavado con agua o evaporación.

45 Entonces, los ejemplos preferidos del grupo hidrocarbonado divalente incluyen un grupo etileno, un grupo 1,2-propileno, un grupo 1,3-propileno, un grupo 1,2-butileno, un grupo 1,3-butileno, y un grupo 2,3-dimetil-2,3-butileno.

50 Los ejemplos del compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1) incluyen 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino, 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino, 5,5-dipropoxi-1-penten-3-ino, 5,5-dibutoxi-1-penten-3-ino, 5,5-etoximetoxi-1-penten-3-ino, 1-penten-3-ino-1,3-dioxolano, y 1-pentene-3-ino-1,3-dioxano. 5,5-Dimetoxi-1-penten-3-ino, 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino, 5,5-dipropoxi-1-penten-3-ino, y 5,5-dibutoxi-1-penten-3-ino son preferidos en vista de su versatilidad.

La hidrólisis del compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1) se puede llevar a cabo usando, por ejemplo, un ácido o agua.

55 Los ejemplos del ácido incluyen ácidos inorgánicos tal como ácido clorhídrico y ácido bromhídrico; ácidos orgánicos tal como ácido p-toluenosulfónico (p-TsOH), ácido bencenosulfónico, ácido trifluoroacético, ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico; y yodotrimetilsilano y tetracloruro de titanio, siendo ácido p-toluenosulfónico y ácido oxálico preferibles en vista de la reactividad.

60 El ácido se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El ácido puede ser uno comercialmente disponible.

Una cantidad de ácido es preferiblemente de 0,001 a 10,0 mol por mol del compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1) en vista de la terminación de la reacción.

Una cantidad de agua es preferiblemente de 18 a 5.000 g por mol del compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1) en vista de la reactividad.

5 Se puede usar un solvente en la hidrólisis, si es necesario, junto con el ácido o agua anteriormente mencionados.

Los ejemplos del solvente incluyen solventes hidrocarburos tal como tolueno, xileno, hexano, heptano, benceno, y cumeno; solventes éter tal como tetrahidrofurano, éter dietílico, éter dibutílico, 4-metiltetrahidropirano, ciclohexil metil éter, y 1-4-dioxano; solventes polares tal como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetona,  $\gamma$ -butirolactona, diclorometano y cloroformo; y alcoholes tal como metanol y etanol.

El solvente se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El solvente puede ser uno comercialmente disponible.

15 Un solvente óptimo varía, dependiendo del ácido usado. Por ejemplo, cuando se usa ácido p-toluenosulfónico como el ácido, el solvente preferiblemente es tetrahidrofurano en vista de la reactividad.

20 Una cantidad del solvente es preferiblemente de 0 a 3.000 g por mol del compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1) en vista de la reactividad.

Se puede usar un antioxidante si es necesario, junto con el ácido o agua anteriormente mencionados en la hidrólisis.

25 Los ejemplos del antioxidante incluyen dibutilhidroxiltolueno (BHT), vitamina A, vitamina C, vitamina E, ácido úrico, glutatión, y meladonina.

Una cantidad del antioxidante es preferiblemente de 0,001 a 1.000 g por mol del compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1) en vista del rendimiento.

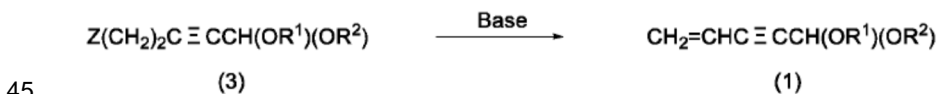
30 El antioxidante se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El antioxidante puede ser uno comercialmente disponible.

Una temperatura de reacción en la hidrólisis varía, dependiendo del ácido o el solvente usado, y es preferiblemente de 5 a 180 °C en vista de la reactividad.

35 Un tiempo de reacción en la hidrólisis varía, dependiendo en el solvente usado o una escala de producción y es preferiblemente de 0,5 a 55 horas en vista de la reactividad.

Preparación del compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1)

40 El compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1) se puede sintetizar, por ejemplo, eliminando un grupo saliente Z en la posición 5 de un compuesto 2-inal acetal de la siguiente fórmula general (3) en presencia de una base, como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química.



45 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en el compuesto 2-inal acetal (3) representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un grupo hidrocarbonado divalente, R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>, que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

50 Donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en el compuesto 2-inal acetal (3) son un grupo hidrocarbonado monovalente o un grupo hidrocarbonado divalente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se pueden seleccionar de las opciones para R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en el compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1).

55 Z en el compuesto 2-inal acetal (3) representa un grupo saliente y es un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alcanosulfoniloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arenosulfoniloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un átomo de halógeno.

60 El número de átomos de carbono del grupo alcoxi es de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 9.

Los ejemplos del grupo alcoxi incluyen grupos alcoxi saturados lineales tal como un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo n-butoxi, y un grupo n-pentiloxi; grupos alcoxi saturados ramificados tal como un grupo

- isopropoxi, y un grupo t-butoxi; grupos alcoxi insaturados lineales tal como un grupo 2-propeniloxi y un grupo 2-propiniloxi; grupos alcoxi insaturados ramificados tal como un grupo 2-metil-2-propeniloxi; grupos alcoxi cíclicos tal como un grupo ciclopropiloxi, un grupo 2-metilciclopropiloxi, un grupo ciclobutiloxi, y un grupo ciclopentiloxi; grupos alcoxi que comprenden un anillo aromático tal como un grupo benciloxi y un grupo p-metoxibenciloxi; grupos alcoxialcoxi tal como un grupo metoximetoxi, un grupo metoxietoxi, un grupo 2-metoxietoximetoxi, un grupo benciloximetoxi, un grupo p-metoxibenciloximetoxi, un grupo 1-etoxietoxi, y un grupo tetrahidropiran-2-iloxi; y grupos alcoxi halogenados tal como un grupo 2,2,2-tricloroetoxi y un grupo pentafluoroetoxi; y sus isómeros. Una parte de los átomos de hidrógeno en estos grupos alcoxi puede estar sustituida con un grupo metilo o un grupo etilo.
- 5
- 10 Los ejemplos particularmente preferidos del grupo alcoxi incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo 2-propeniloxi, un grupo metoximetoxi, un grupo metoxietoxi, y un grupo 1-etoxietoxi debido a su disponibilidad, y porque los subproductos formados en la desprotección son fácilmente eliminados por lavado con agua o evaporación.
- 15 El número de átomos de carbono del grupo aciloxi es de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 7.
- 20 Los ejemplos del grupo aciloxi incluyen grupos aciloxi alifáticos lineales tal como un grupo formiloxi, un grupo acetoxi, un grupo propanoiloxi, un grupo butanoiloxi, y un grupo crotoniloxi; grupos aciloxi alifáticos ramificados tal como un grupo 2-metilpropanoiloxi y un grupo pivaloiloxi; grupos aciloxi halogenados tal como un grupo tricloroacetoxi y un grupo trifluoroacetoxi; y grupos aciloxi aromáticos tal como un grupo benzoiloxi; y sus isómeros. Una parte de los átomos de hidrógeno en estos grupos aciloxi puede estar sustituida con un grupo metilo o un grupo etilo.
- 25 Los ejemplos particularmente preferibles del grupo aciloxi incluyen un grupo acetoxi, un grupo propanoiloxi, un grupo pivaloiloxi, y un grupo benzoiloxi en vista de la disponibilidad.
- 30 El número de átomos de carbono del grupo sililoxi es de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 16, más preferiblemente de 3 a 10.
- 35 Los ejemplos del grupo sililoxi incluyen grupos trialquilsililoxi tal como un grupo trimetilsililoxi, un grupo trietilsililoxi, un grupo triisopropilsililoxi, y un grupo t-butildimetilsililoxi; y grupos monoalquildiarilsililoxi tal como un grupo t-butildifenilsililoxi; y sus isómeros. Una parte de los átomos de hidrógeno en estos grupos sililoxi puede estar sustituida con un grupo metilo o un grupo etilo.
- 40 Los ejemplos particularmente preferibles del grupo sililoxi incluyen un grupo trimetilsililoxi, un grupo trietilsililoxi en vista de disponibilidad, y en vista del hecho de los subproductos generados por la desprotección pueden ser fácilmente eliminados por lavado o concentración.
- 45 El número de átomos de carbono del grupo alcanosulfoniloxi es de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 7.
- 50 Los ejemplos del grupo alcanosulfoniloxi incluyen un grupo metanosulfoniloxi, un grupo etanosulfoniloxi, un grupo 1-butanosulfoniloxi, un grupo 1-octanosulfoniloxi, un grupo alilsulfoniloxi, un grupo 10-canforsulfoniloxi, un grupo trifluorometanosulfoniloxi, y un grupo bencilsulfoniloxi; y sus isómeros. Una parte de los átomos de hidrógeno en estos grupos alcanosulfoniloxi puede estar sustituida con un grupo metilo o un grupo etilo.
- 55 Los ejemplos particularmente preferidos del grupo alcanosulfoniloxi incluyen un grupo metanosulfoniloxi y un grupo etanosulfoniloxi en vista de la disponibilidad.
- 60 El número de átomos de carbono del grupo arenosulfoniloxi es de 6 a 20, preferiblemente de 6 a 15, más preferiblemente de 6 a 7.
- 65 Los ejemplos del grupo arenosulfoniloxi incluyen un grupo bencenosulfoniloxi, un grupo 4-clorobencenosulfoniloxi, un grupo 4-metoxibencenosulfoniloxi, un grupo 2-nitrobencenosulfoniloxi, un grupo 2,4,6-trimetilbencenosulfoniloxi, un grupo p-toluenosulfoniloxi, un grupo 1-naftalenosulfoniloxi, y un grupo 2-naftalenosulfoniloxi; y sus isómeros. Una parte de los átomos de hidrógeno en estos grupos arenosulfoniloxi puede estar sustituida con un grupo metilo o un grupo etilo.
- Los ejemplos particularmente preferidos del grupo arenosulfoniloxi incluyen un grupo bencenosulfoniloxi y un grupo p-toluenosulfoniloxi en vista de la disponibilidad.
- Los ejemplos de los átomos de halógeno incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.
- Los ejemplos particularmente preferidos de los átomos de halógeno son un átomo de cloro y un átomo de bromo en vista de la disponibilidad.
- Los ejemplos específicos del compuesto 2-inal acetal (3) siendo Z un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono incluyen un compuesto 1,1-dialcoxi-5-(metoximetoxi)-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-(metoximetoxi)-2-

- pentino y 1,1-dietoxi-5-(metoximetoxi)-2-pentino; un compuesto 1,1-dialcoxi-5-(metoxietoxi)-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-(metoxietoxi)-2-pentino, 1,1-dietoxi-5-(metoxietoxi)-2-pentino; un compuesto 1,1-dialcoxi-5-metoxi-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-metoxi-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-metoxi-2-pentino; y un compuesto 1,1-dialcoxi-5-etoxi-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-etoxi-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-etoxi-2-pentino.
- 5 Los ejemplos específicos del compuesto 2-inal acetal (3) siendo Z un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono incluyen un compuesto 1,1-dialcoxi-5-acetiloxi-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-acetiloxi-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-acetiloxi-2-pentino.
- 10 Los ejemplos específicos del compuesto 2-inal acetal (3) siendo Z un grupo sililoxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen un compuesto 1,1-dialcoxi-5-trimetilsililoxi-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-trimetilsililoxi-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-trimetilsililoxi-2-pentino; un compuesto 1,1-dialcoxi-5-trietilsililoxi-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-trietilsililoxi-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-trietilsililoxi-2-pentino.
- 15 Los ejemplos específicos del compuesto 2-inal acetal (3) siendo Z un grupo alcanosulfoniloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono incluyen un compuesto 1,1-dialcoxi-5-metanosulfoniloxi-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-metanosulfoniloxi-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-metanosulfoniloxi-2-pentino.
- 20 Los ejemplos específicos del compuesto 2-inal acetal (3) siendo Z un grupo arenosulfoniloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono incluyen un compuesto 1,1-dialcoxi-5-(p-toluenosulfoniloxi)-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-(p-toluenosulfoniloxi)-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-(p-toluenosulfoniloxi)-2-pentino.
- 25 Los ejemplos específicos del compuesto 2-inal acetal (3) siendo Z un átomo de halógeno incluyen un compuesto 1,1-dialcoxi-5-cloro-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-cloro-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-cloro-2-pentino; y un compuesto 1,1-dialcoxi-5-bromo-2-pentino tal como 1,1-dimetoxi-5-bromo-2-pentino y 1,1-dietoxi-5-bromo-2-pentino.
- 30 Una acidez en la posición 4 en el compuesto 2-inal acetal (3) está muy aumentada por los efectos electrónicos del grupo acetal y el triple enlace, de modo que puede tener lugar una eliminación del grupo saliente Z, incluso cuando el grupo saliente Z es un grupo alcoxi, aciloxi o sililoxi que tiene una baja capacidad saliente, sin necesidad de convertir el grupo saliente a otro grupo saliente que tiene una alta capacidad saliente, y, como algo natural, también cuando el grupo saliente Z es un grupo alcanosulfoniloxi, un grupo arenosulfoniloxi o un átomo de halógeno que tienen todos una alta capacidad saliente.
- 35 En el caso de que el grupo saliente Z sea un grupo alcoxi, un grupo aciloxi o un grupo sililoxi que tiene una baja capacidad saliente, el compuesto 2-inal acetal (3) ventajosamente tiene una alta estabilidad térmica, comparado con un grupo alcanosulfoniloxi, un grupo arenosulfoniloxi y un átomo de halógeno. Esto permite la purificación por destilación, que es industrialmente ventajosa.
- 40 Mientras, una acidez en la posición 4 no es alta en un compuesto que tiene un grupo hidrocarbonado en lugar del grupo acetal, de modo que una reacción de eliminación no se produce de forma eficaz, en particular en un caso de un grupo saliente que tiene una baja capacidad de eliminación, es decir, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi o un grupo sililoxi.
- 45 Los ejemplos de la base que se va a usar en la reacción de eliminación del grupo saliente Z incluyen hidróxidos tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio; alcóxidos de metal tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio, t-butóxido de sodio, t-amilóxido de sodio, metóxido de litio, etóxido de litio, t-butóxido de litio, t-amilóxido de litio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, t-butóxido de potasio, y t-amilóxido de potasio; reactivos organometálicos tal como metililitio, etililitio, n-butilitio, cloruro de metilmagnesio, dimetilsilo de sodio, acetiluro de sodio, y acetiluro de potasio; amidas de metal tal como amida de sodio, amida de litio, diisopropilamida de litio, hexametiletildisilazida de litio, hexametiletildisilazida de sodio, hexametiletildisilazida de potasio, y dicitohexilamida de litio; hidruros de metal tal como hidruro de sodio, hidruro de potasio, e hidruro de calcio; y aminas tal como trietilamina, piperidina, pirrolidina, piridina, 4-dimetilaminopiridina, y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno (DBU).
- 50 Los ejemplos preferibles de la base incluyen alcóxidos de metal tal como metóxido de sodio, etóxido de sodio y t-butóxido de potasio en vista de suprimir la formación de compuestos alenos e impurezas de modo que se obtenga el 4-penten-2-inal (2) en un alto rendimiento.
- 55 La base se puede usar o bien sola o en combinación de las mismas. La base puede ser una comercialmente disponible.
- 60 Una cantidad de base es preferiblemente de 0,6 a 3,0 mol, más preferiblemente de 0,7 a 2,0 mol, e incluso más preferiblemente de 0,8 a 1,5 mol, por mol del compuesto 2-inal acetal (3).
- Se puede usar un solvente en la reacción de eliminación, si es necesario.
- 65 Los ejemplos del solvente incluyen éteres tal como éter dietílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano (THF), 4-metiltetrahidropirano, ciclopentil metil éter, y 1,4-dioxano; hidrocarburos tal como hexano, heptano, benceno, tolueno,

xileno, y cumeno; solventes cloruro tal como cloruro de metileno, cloroformo, y tricloroetileno; solventes polares apróticos tal como N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido,  $\gamma$ -butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, y triamida hexametilfosfórica; nitrilos tal como acetonitrilo y propionitrilo; ésteres tal como acetato de etilo y acetato de n-butilo; y alcoholes tal como metanol, etanol, y alcohol t-butílico.

El solvente se puede usar o bien solo en combinación de los mismos. El solvente puede ser uno comercialmente disponible.

Una cantidad de solvente es preferiblemente de 0 a 10.000 g, más preferiblemente de 0 a 5.000 g por mol del compuesto 2-inal acetal (3).

Cuando la base es un alcóxido de metal, reactivo organometálico, amida de metal, o hidruro de metal, una temperatura de la reacción de eliminación es preferiblemente de -78 a 70 °C, más preferiblemente de -50 a 40 °C, e incluso más preferiblemente de -30 a 30 °C, en vista del rendimiento.

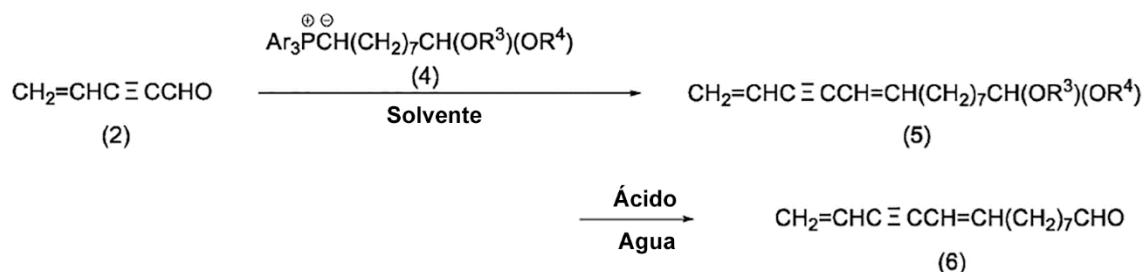
Cuando la base es una amina, la temperatura de la reacción de eliminación es preferiblemente de 0 a 180 °C, más preferiblemente de 10 a 150 °C, e incluso más preferiblemente de 20 a 130 °C, en vista del rendimiento.

Un tiempo de reacción de la eliminación puede variar, dependiendo del solvente o una escala de producción y es preferiblemente de 0,5 a 55 horas en vista de la reactividad.

Preparación de (9Z)-9,13-tetradecadien-11-inal

El proceso anteriormente mencionado para preparar 4-penten-2-inal puede ser útil para preparar, por ejemplo, 9,13-tetradecadien-11-inal, tal como (9Z)-9,13-tetradecadien-11-inal que es una feromona de la polilla del hueso del aguacate (*Stenoma catenifer*) que se sabe es una plaga de lo más grave contra el aguacate.

El 9,13-tetradecadien-11-inal de la siguiente fórmula (6) se puede producir por una reacción de Wittig del anteriormente mencionado 4-penten-2-inal (2) con un compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio de la siguiente fórmula general (4) para obtener un compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino de la siguiente fórmula general (5); y la hidrólisis del compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5), como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química.



Primero, la reacción de Wittig se explicará a continuación.

El compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio está representado por la siguiente fórmula general (4).



en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un grupo hidrocarbonado divalente, R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup>, que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son los mismos que los ejemplos de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en el compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1).

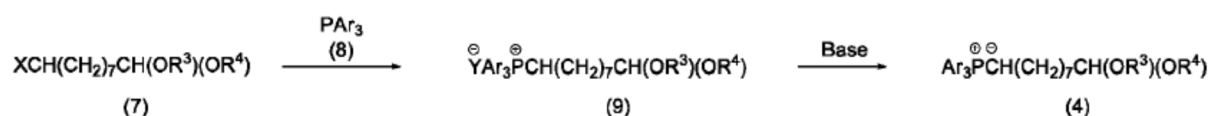
Ar en el compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) puede ser igual a o diferente entre sí y representa un grupo arilo. El número de átomos de carbono del grupo arilo es preferiblemente de 6 a 24, más preferiblemente de 6 a 12, e incluso más preferiblemente 6 o 7.

Los ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo (grupo Ph), un grupo tolilo, un grupo naftilo y un grupo antraceno, siendo preferible un grupo fenilo en vista de la facilidad de la síntesis. Se prefiere que todos los tres grupos arilos sean un grupo fenilo en vista de la facilidad de la síntesis.

Los ejemplos del compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) incluyen un compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio tal como 9,9-dimetoxinoniluro de triarilfosfonio, 9,9-dietoxinoniluro de triarilfosfonio, 9,9-dipropoxinoniluro de triarilfosfonio, y 9,9-dibutoxinoniluro de triarilfosfonio; y un compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de tritolilfosfonio tal como 9,9-dimetoxinoniluro de tritolilfosfonio, 9,9-dietoxinoniluro de tritolilfosfonio, 9,9-dipropoxinoniluro de tritolilfosfonio, y 9,9-dibutoxinoniluro de tritolilfosfonio.

El compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) se puede usar o bien solo o en una combinación de los mismos. El compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) puede ser uno comercialmente disponible o se puede sintetizar internamente.

El compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) se puede producir haciendo reaccionar un compuesto 9-halo-1,1-dialcoxinonano de la siguiente fórmula general (7) con un compuesto de fósforo de la siguiente fórmula general (8) para obtener un compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriariilfosfonio de la siguiente fórmula general (9); y sometiendo del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriariilfosfonio (9) así obtenido a desprotonación en presencia de una base para obtener del compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4), como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química.



R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, o R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un grupo hidrocarbonado divalente, R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup>, que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son los mismos que los ejemplos de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en el compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1).

X en los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) representa un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo, siendo preferible un átomo de cloro y un átomo de bromo en vista de la versatilidad.

Los ejemplos de los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) incluyen un compuesto 9-cloro-1,1-dialcoxinonano, tal como 9-cloro-1,1-dimetoxinonano, 9-cloro-1,1-dietoxinonano, 9-cloro-1,1-dipropoxinonano, 9-cloro-1,1-dibutoxinonano, 9-cloro-1,1-dipentoxinonano, 9-cloro-1,1-dihexoxinonano, 9-cloro-1,1-diheptoxinonano, y 9-cloro-1,1-dioctoxinonano; un compuesto 9-bromo-1,1-dialcoxinonano, tal como 9-bromo-1,1-dimetoxinonano, 9-bromo-1,1-dietoxinonano, 9-bromo-1,1-dipropoxinonano, 9-bromo-1,1-dibutoxinonano, 9-bromo-1,1-dipentoxinonano, 9-bromo-1,1-dihexoxinonano, 9-bromo-1,1-diheptoxinonano, y 9-bromo-1,1-dioctoxinonano; y un compuesto 9-yodo-1,1-dialcoxinonano, tal como 9-yodo-1,1-dimetoxinonano, 9-yodo-1,1-dietoxinonano, 9-yodo-1,1-dipropoxinonano, 9-yodo-1,1-dibutoxinonano, 9-yodo-1,1-dipentoxinonano, 9-yodo-1,1-dihexoxinonano, 9-yodo-1,1-diheptoxinonano, y 9-yodo-1,1-dioctoxinonano.

Ar en el compuesto de fósforo (8) puede ser igual a o diferente entre sí y representan un grupo arilo. El número de átomos de carbono del grupo arilo es preferiblemente de 6 a 24, más preferiblemente de 6 a 12, e incluso más preferiblemente 6 o 7.

Los ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo (grupo Ph), un grupo toliilo, un grupo naftilo y un grupo antraceno, siendo preferible un grupo fenilo en vista de la facilidad de la síntesis. Se prefiere que todos los tres grupos arilos sean un grupo fenilo en vista de la facilidad de la síntesis.

Los ejemplos del compuesto de fósforo (8) incluyen un compuesto triarilfosfina tal como triarilfosfina y tritolilfosfina, siendo preferible triarilfosfina en vista de la reactividad.

Una cantidad del compuesto de fósforo (8) es preferiblemente de 0,8 a 5,0 mol por mol de los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) en vista de la reactividad.

Se puede usar un haluro, si es necesario, en la preparación del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriariilfosfonio (9).

Los ejemplos del haluro incluyen yoduro de sodio, yoduro de potasio, bromuro de sodio, y bromuro de potasio, siendo preferible yoduro tal como yoduro de sodio o yoduro de potasio en vista de la reactividad.

El haluro se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El haluro puede ser uno comercialmente disponible.

Una cantidad del haluro es preferiblemente de 0,1 a 5,0 mol por mol de los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) en vista de la reactividad.

5 Se puede añadir una base, si es necesario, en la preparación del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9).

10 Los ejemplos de la base incluyen carbonatos de metales alcalinos tal como carbonato de potasio y carbonato de sodio; carbonatos de metales alcalinotérreos tal como carbonato de calcio y carbonato de magnesio; y aminas tal como trietilamina, tripropilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dietilamina, y piridina, siendo preferibles carbonatos de metales alcalinos en vista del manejo.

La base se puede usar o bien sola o en combinación de las mismas. La base puede ser una comercialmente disponible.

15 Una cantidad de la base es preferiblemente de 0,001 a 1,0 mol por mol de los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) en vista de la reactividad.

Una temperatura óptima para la preparación del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) varía, dependiendo de un solvente usado, y es preferiblemente de 60 a 180 °C en vista de la reactividad.

20 Un tiempo de reacción en la preparación del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) varía, dependiendo de un solvente usado y la escala de producción, y es preferiblemente de 3 a 55 horas.

25  $R^3$  y  $R^4$  en el compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, o  $R^3$  y  $R^4$  pueden estar unidos entre sí para formar un grupo hidrocarbonado divalente,  $R^3$ - $R^4$ , que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

30 Los ejemplos de  $R^3$  y  $R^4$  son los mismos que los ejemplos de  $R^1$  y  $R^2$  en el compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1).

Y en el compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) representa un átomo de halógeno, y los ejemplos del mismo incluyen un átomo de cloro, un átomo de bromo, y un átomo de yodo.

35 En un caso donde no se usa un haluro en la preparación del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9), Y es el átomo de halógeno igual que X. En un caso con se usa yoduro como un haluro, Y es el átomo de halógeno igual que X o un átomo de yodo.

Ar en el compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) representa un grupo arilo. Ar es como se ha definido para el compuesto de fósforo (8).

40 Los ejemplos del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) incluyen un compuesto cloruro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio tal como cloruro de 9,9-dimetoxinoniltriarylfosfonio, cloruro de 9,9-dietoxinoniltriarylfosfonio, cloruro de 9,9-dipropoxinoniltriarylfosfonio, y cloruro de 9,9-dibutoxinoniltriarylfosfonio; un compuesto bromuro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio tal como bromuro de 9,9-dimetoxinoniltriarylfosfonio, bromuro de 9,9-dietoxinoniltriarylfosfonio, bromuro de 9,9-dipropoxinoniltriarylfosfonio, y bromuro de 9,9-dibutoxinoniltriarylfosfonio; un compuesto yoduro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio tal como yoduro de 9,9-dimetoxinoniltriarylfosfonio, yoduro de 9,9-dietoxinoniltriarylfosfonio, yoduro de 9,9-dipropoxinoniltriarylfosfonio, y yoduro de 9,9-dibutoxinoniltriarylfosfonio; un compuesto cloruro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio tal como cloruro de 9,9-dimetoxinoniltriarylfosfonio, cloruro de 9,9-dietoxinoniltriarylfosfonio, cloruro de 9,9-dipropoxinoniltriarylfosfonio, y cloruro de 9,9-dibutoxinoniltriarylfosfonio; un compuesto bromuro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio tal como bromuro de 9,9-dimetoxinoniltriarylfosfonio, bromuro de 9,9-dietoxinoniltriarylfosfonio, bromuro de 9,9-dipropoxinoniltriarylfosfonio, y bromuro de 9,9-dibutoxinoniltriarylfosfonio; un compuesto yoduro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio tal como yoduro de 9,9-dimetoxinoniltriarylfosfonio, yoduro de 9,9-dietoxinoniltriarylfosfonio, yoduro de 9,9-dipropoxinoniltriarylfosfonio, y yoduro de 9,9-dibutoxinoniltriarylfosfonio.

55 El compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarylfosfonio (4) se obtiene sometiendo el compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) así obtenido a desprotección en presencia de una base.

60 El compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarylfosfonio (4) se puede preparar añadiendo una base directamente en el sistema de reacción después de la preparación del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9). Alternativamente, el compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) se aísla y purifica, al que después se añade la base para obtener el compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarylfosfonio (4).

65 Los ejemplos de la base que se va a usar en la preparación del compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarylfosfonio (4) incluyen alquilaluminio tal como n-butillitio y tert-butillitio; alcóxido de metal tal como tert-butóxido de potasio, tert-butóxido de sodio, metóxido de potasio, metóxido de sodio, etóxido de potasio, etóxido de sodio; y amidas de metal tal como

diisopropilamida de litio y bis(trimetilsilil)amida de sodio. Los alcóxidos de metal son preferibles, en particular tert-butóxido de potasio, metóxido de sodio, y etóxido de sodio, en vista de la reactividad.

5 Una cantidad de la base es preferiblemente de 0,7 a 5,0 mol por mol de los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) en vista de la reactividad.

Una temperatura óptima para la preparación del compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) varía, dependiendo de un solvente y la base, y es preferiblemente de -78 a 25 °C.

10 Un tiempo de reacción en la preparación del compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) varía, dependiendo de un solvente y la escala de producción, y es preferiblemente de 0,5 a 50 horas.

Se puede usar un solvente, si es necesario, en la preparación del compuesto haluro de 9,9-dialcoxinoniltriarylfosfonio (9) y en la preparación del compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4).

15 Los ejemplos del solvente incluyen solventes éter tal como tetrahidrofurano, éter dietílico, éter dibutílico, 4-metiltetrahidropirano, ciclopentil metil éter, y 1-4-dioxano; solventes hidrocarburos tal como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno, y cumeno; y solventes polares tal como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido,  $\gamma$ -butirolactona, acetonitrilo, diclorometano, y cloroformo siendo preferibles los solventes éter tal como tetrahidrofurano y los solventes polares tal como acetonitrilo y N,N-dimetilacetamida en vista de la reactividad.

20 El solvente se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El solvente puede ser uno comercialmente disponible.

25 Una cantidad del solvente es preferiblemente de 50 a 5.000 g por mol de los compuestos 9-halo-1,1-dialcoxinonano (7) en vista de la reactividad.

30 Una cantidad del compuesto 9,9-dialcoxinoniluro de triarilfosfonio (4) es preferiblemente de 1,0 a 4,0 mol, más preferiblemente de 1,0 a 2,0 mol, por mol de 4-penten-2-inal (2) en vista de la reactividad.

Se puede usar un solvente en una reacción de Wittig, si es necesario.

35 Los ejemplos del solvente incluyen solventes éter tal como tetrahidrofurano, éter dietílico, éter dibutílico, 4-metiltetrahidropirano, ciclopentil metil éter, y 1-4-dioxano; solventes hidrocarburos tal como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno, y cumeno; y solventes polares tal como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido,  $\gamma$ -butirolactona, acetonitrilo, diclorometano, y cloroformo. Se prefieren los solventes éter tal como tetrahidrofurano y los solventes polares tal como acetonitrilo, N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida en vista de la reactividad.

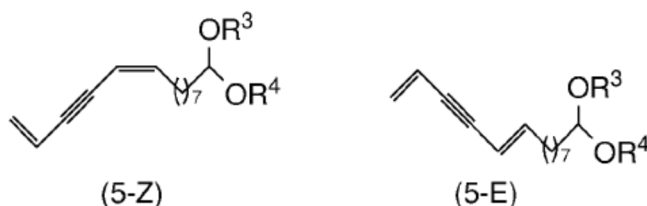
40 El solvente se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El solvente puede ser uno comercialmente disponible.

45 Una cantidad del solvente es preferiblemente de 50 a 5.000 g por mol de 4-penten-2-inal (3) en vista de la reactividad.

50 Una temperatura óptima en una reacción de Wittig varía, dependiendo del solvente usado, y es preferiblemente de -78 a 40 °C. En un caso donde una reacción de Wittig se lleva a cabo en preferencia a Z, la temperatura es preferiblemente de -78 a 10 °C. En un caso donde una reacción de Wittig se lleva a cabo en preferencia a E, la temperatura es preferiblemente de -78 a -40 °C. Entonces, un producto intermedio se deja reaccionar en una condición de Schlosser modificada donde el producto intermedio se trata con una base fuerte tal como fenillitio.

Un tiempo de reacción en la reacción de Wittig varía, dependiendo en la escala de producción, y es preferiblemente de más de 0 (>0) a 50 horas.

55 Los isómeros geométricos del compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5) son un compuesto 14,14-dialcoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino de la siguiente fórmula general (5-Z), un compuesto 14,14-dialcoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino de la siguiente fórmula general (5-E) y mezclas de los mismos.



Los ejemplos del compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5) incluyen un compuesto 14,14-dialcoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino tal como 14,14-dimetoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dietoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dipropoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dibutoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dipentoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dihexoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-diheptoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino, y 14,14-dioctoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino; y un compuesto 14,14-dialcoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino tal como 14,14-dimetoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dietoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dipropoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dibutoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dipentoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-dihexoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino, 14,14-diheptoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino, y 14,14-dioctoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino.

A continuación, se explicará la etapa de hidrólisis.

En la hidrólisis el compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5) se puede usar o bien solo en combinación de los mismos.

Por ejemplo, se puede usar una mezcla del compuesto 14,14-dialcoxi-(5Z)-1,5-tetradecadien-3-ino y el compuesto 14,14-dialcoxi-(5E)-1,5-tetradecadien-3-ino para obtener una mezcla de (9Z)-9,13-tetradecadien-11-inal y (9E)-9,13-tetradecadien-11-inal.

La hidrólisis se puede llevar a cabo usando, por ejemplo, un ácido o agua.

Los ejemplos del ácido incluyen ácidos inorgánicos tal como ácido clorhídrico y ácido bromhídrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido benzenosulfónico, ácido trifluoroacético, ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, yodotrimetilsilano, y tetracloruro de titanio, siendo preferibles ácido acético, ácido fórmico, y ácido oxálico en vista de la reactividad.

El ácido se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El ácido puede ser uno comercialmente disponible.

Una cantidad de ácido es preferiblemente de 0,01 a 10,0 mol por mol del compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5).

Una cantidad de agua es preferiblemente de 18 a 3.000 g por mol del compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5).

Se puede usar un solvente en la hidrólisis, si es necesario, junto con el ácido o agua anteriormente mencionados.

Los ejemplos del solvente incluyen solventes hidrocarburos tal como tolueno, xileno, hexano, heptano, benceno, y cumeno; solventes éter tal como tetrahidrofurano, éter dietílico, éter dibutílico, 4-metiltetrahidropirano, cilopentil metil éter, y 1-4-dioxano; solventes polares tal como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetona,  $\gamma$ -butirolactona, diclorometano y cloroformo; y alcoholes tal como metanol y etanol.

El solvente se puede usar o bien solo o en combinación de los mismos. El solvente puede ser uno comercialmente disponible.

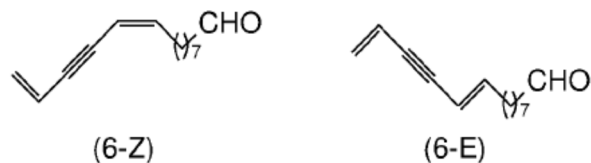
Un solvente óptimo varía, dependiendo del ácido usado. Por ejemplo, cuando se usa ácido oxálico como el ácido, el solvente preferiblemente es tetrahidrofurano, acetona o  $\gamma$ -butirolactona en vista de la reactividad.

Una cantidad del solvente es preferiblemente de 0 a 3.000 g por mol del compuesto 14,14-dialcoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5) en vista de la reactividad.

Una temperatura en la hidrólisis varía, dependiendo del ácido o el solvente usado, y es preferiblemente de 5 a 180 °C en vista de la reactividad.

Un tiempo de reacción en la hidrólisis varía, dependiendo del ácido o solvente usado o una escala de producción y es preferiblemente de 1 a 55 horas en vista de la reactividad.

Los ejemplos del 9,13-tetradecadien-11-inal (6) incluyen (9Z)-9,13-tetradecadien-11-inal de la siguiente fórmula general (6-Z), (9E)-9,13-tetradecadien-11-inal de la siguiente fórmula general (6-E), y mezclas de los mismos.



### Ejemplos

La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos. Se debe entender que la presente invención no está limitada a o por los ejemplos.

El término "pureza" como se usa en el presente documento significa un porcentaje de área en cromatografía de gases (GC), a menos que se especifique otra cosa. El término "proporción de producción" significa una proporción de porcentajes de área en GC. El rendimiento se calcula de los porcentajes de área en GC.

En los ejemplos, el seguimiento de las reacciones se llevó a cabo en las siguientes condiciones de GC.

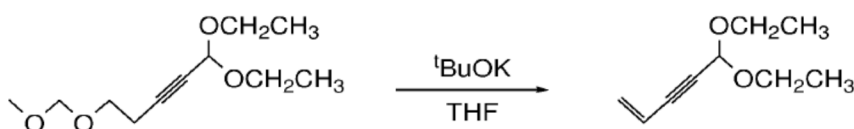
Condiciones de GC: cromatógrafo de gas capilar GC-2014, ex Shimadzu Corporation; columna: DB-5, 0,25 mm × 0,25 mmΦ × 30 m; gas portador: He (1,55 ml/min); detector: FID; temperatura de columna: 150 °C, elevada en 5 °C/min, hasta 230 °C.

El rendimiento se calculó según la siguiente ecuación en consideración de las purezas (%GC) de un material de partida y un producto.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left\{ \frac{[(\text{peso de un producto obtenido por una reacción} \times \%GC) / \text{peso molecular de un producto}] \div [(\text{peso de un material de partida en una reacción}) \times \%GC]}{\text{peso molecular de un material de partida}} \right\} \times 100$$

#### Ejemplo 1

Preparación de 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et)



Se colocaron en un reactor t-butoxido de potasio (tBuOK) (402,39 g, 3,59 mol) y tetrahidrofurano (1856,64 g) a temperatura ambiente y se agitó de 10 a 15 °C durante 28 minutos. Después, se añadió gota a gota 1,1-dietoxi-5-(metoximetoxi)-2-pentino (3: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et; Z = CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O) (704,18 g, 3,26 mol, pureza: 100 %) al reactor de 10 a 15 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó de 10 a 20 °C durante 5,5 horas. A continuación, se añadió agua (1953,60 g) a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida y el residuo se sometió a destilación a presión reducida (de 51,3 a 57,9 °C/3,0 mmHg (0,40 kPa)) para obtener 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) (436,26 g, 2,78 mol, pureza: 98,41 %) en un rendimiento del 85,52 %.

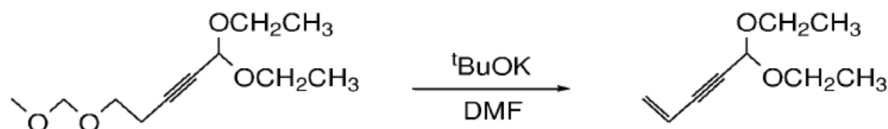
Lo siguiente son los datos de espectro del 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) así producido.

[Espectro de resonancia magnética nuclear] <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1,22 (6H, t, 7,1 Hz), 3,58 (214, dq, J = 6,9 Hz, 7,8 Hz), 3,73 (214, dq, J = 6,9 Hz, 7,9 Hz), 5,36 (1H, d, J = 1,6 Hz), 5,52 (1H, dd, J = 11,0 Hz, 2,3 Hz), 5,69 (1H, dd, J = 17,6 Hz, 2,3 Hz), 5,81 (1H, ddd, J = 17,8 Hz, 10,9 Hz, 1,5 Hz); <sup>13</sup>C-RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 15,01, 60,81, 83,76, 84,89, 91,57, 116,04, 128,48.

[Espectro de masas] El-espectro de masas (70 eV): m/z 153 (M<sup>+</sup>-1), 125, 109, 81, 63, 53.

[Espectro de absorción de infrarrojo] (NaCl): ν<sub>max</sub> 2977, 2886, 1355, 1328, 1162, 1091, 1054, 1012.

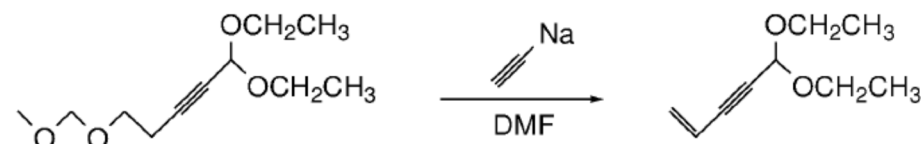
## Ejemplo 2

Preparación de 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et)

Se colocaron en un reactor t-butoxido de potasio (tBuOK) (17,08 g, 0,15 mol) y N,N-dimetilformamida (DMF) (78,92 g) a temperatura ambiente y se agitó de 10 a 15 °C durante 40 minutos. Después, se añadió gota a gota 1,1-dietoxi-5-(metoximetoxi)-2-pentino (3: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et; Z = CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O) (30,00 g, 0,14 mol, pureza: 99,80 %) al reactor de 10 a 15 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó de 10 a 20 °C durante 3 horas. A continuación, se añadió agua (83,04 g) a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida y el residuo se sometió a destilación a presión reducida (de 51,3 a 57,9 °C/3,0 mmHg (0,40 kPa)) para obtener 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) (15,42 g, 0,072 mol, pureza: 70,41 %) en un rendimiento del 50,87 %.

Los datos de espectro del 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) así obtenido eran los mismos que esos en el ejemplo 1.

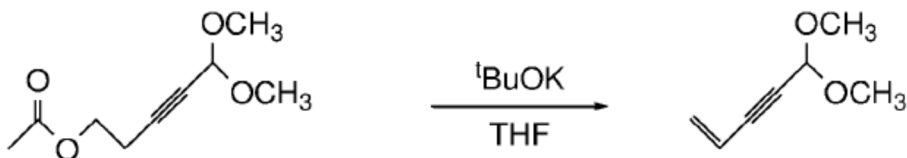
## Ejemplo 3

Preparación de 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et)

Se colocaron en un reactor acetiluro de sodio (7,31 g, 0,15 mol) y N,N-dimetilformamida (78,92 g) a temperatura ambiente y se agitó de 10 a 15 °C durante 40 minutos. Después, se añadió gota a gota 1,1-dietoxi-5-(metoximetoxi)-2-pentino (3: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et; Z = CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>O) (30,00 g, 0,14 mol, pureza: 99,80 %) al reactor de 10 a 15 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó de 10 a 20 °C durante 3 horas, y además a 60 °C durante 2,5 horas. A continuación, se añadió agua (83,04 g) a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida y el residuo se sometió a destilación a presión reducida (de 51,3 a 57,9 °C/3,0 mmHg (0,40 kPa)) para obtener 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) (36,21 g, 0,026 mol, pureza: 10,89 %) en un rendimiento del 18,48 %.

Los datos de espectro del 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) así obtenido eran los mismos que esos en el ejemplo 1.

## Ejemplo 4

Preparación de 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Me)

Se colocaron en un reactor t-butoxido de potasio (23,19 g, 0,21 mol) y tetrahidrofurano (107,14 g) a temperatura ambiente y se agitó de 10 a 15 °C durante 25 minutos. Después, se añadió gota a gota 1,1-dimetoxi-5-acetiloxi-2-pentino (3: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Me; Z = CH<sub>3</sub>C(=O)-O) (34,99 g, 0,19 mol) al reactor de 10 a 15 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó de 10 a 20 °C durante 1 hora. A continuación, se añadió agua (112,74 g) a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida y el residuo se sometió a destilación a presión reducida (de 69,2 a 71,1 °C/25,0 mmHg (3,3 kPa)) para obtener 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Me) (20,73 g, 0,16 mol) en un rendimiento del 87,44 %.

Lo siguiente son los datos de espectro del 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Me) así producido.

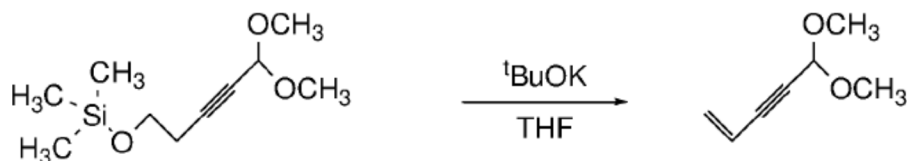
[Espectro de resonancia magnética nuclear]  $^1\text{H-RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,37 (6H, s), 5,24 (1H, d,  $J = 1,1$  Hz), 5,55 (1H, dd,  $J = 2,3$  Hz, 11,1 Hz), 5,71 (1H, dd,  $J = 2,3$  Hz, 17,7 Hz), 5,82 (1H, ddd,  $J = 1,2$  Hz, 10,9 Hz, 17,9 Hz);  $^{13}\text{C-RMN}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  52,42, 83,96, 84,30, 93,30, 115,82, 128,75.

[Espectro de masas] EI-espectro de masas (70 eV):  $m/z$  125 ( $\text{M}^+-1$ ), 111, 95, 80, 65, 52.

5 [Espectro de absorción de infrarrojo] (NaCl):  $\nu_{\text{max}}$  2938, 2905, 2831, 2230, 1603, 1358, 1343, 1192, 1162, 1099, 1056, 963, 901.

## Ejemplo 5

10 Preparación de 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ )

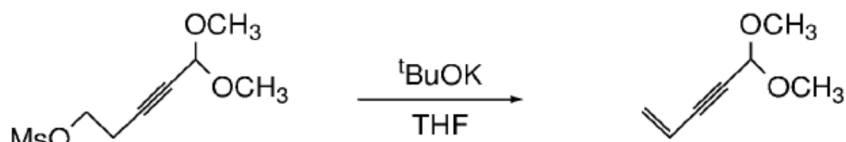


15 Se colocaron en un reactor t-butoxido de potasio (23,61 g, 0,21 mol) y tetrahidrofurano (109,08 g) a temperatura ambiente y se agitó de 10 a 15 °C durante 17 minutos. Después, se añadió gota a gota 1,1-dimetoxi-5-trimetilsililo-2-pentino (3:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ;  $\text{Z} = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ ) (41,39 g, 0,19 mol) al reactor de 10 a 15 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó de 10 a 20 °C durante 1,5 horas. A continuación, se añadió agua (114,78 g) a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida y el residuo se sometió a destilación a presión reducida (de 69,2 a 71,1 °C/25,0 mmHg (3,3 kPa)) para obtener 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ) (13,02 g, 0,10 mol) en un rendimiento del 53,93 %.

25 Los datos de espectro del 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ) así obtenido eran los mismos que esos en el ejemplo 4.

## Ejemplo 6

30 Preparación de 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ )

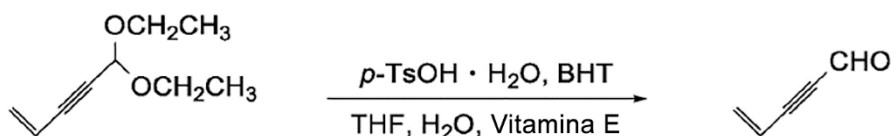


35 Se colocaron en un reactor t-butoxido de potasio (23,96 g, 0,21 mol) y tetrahidrofurano (110,68 g) a temperatura ambiente y se agitó de 10 a 15 °C durante 21 minutos. Después, se añadió gota a gota 1,1-dimetoxi-5-metanosulfonyloxi-2-pentino (3:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ;  $\text{Z} = \text{OMs}$  (es decir,  $\text{OSO}_2\text{CH}_3$ )) (43,14 g, 0,19 mol) al reactor de 10 a 15 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó de 10 a 20 °C durante 1,5 horas. A continuación, se añadió agua (116,46 g) a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida y el residuo se sometió a destilación a presión reducida (de 69,2 a 71,1 °C/25,0 mmHg (3,3 kPa)) para obtener 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ) (14,22 g, 0,11 mol) en un rendimiento del 58,05 %.

40 Los datos de espectro del 5,5-dimetoxi-1-penten-3-ino (1:  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ) así obtenido eran los mismos que esos en el ejemplo 4.

## Ejemplo 7

45 Preparación de 4-penten-2-inal (2)



Se colocaron en un reactor 5,5-dietoxi-1-penten-3-ino (1: R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) (46,26 g, 0,30 mol) que se había preparado como en el ejemplo 1 y purificado, vitamina E (0,20 g), dibutilhidroxiltolueno (BHT) (0,20 g), tetrahidrofurano (150,00 g) y agua (150,00 g) a temperatura ambiente y se agitó de 20 a 30 °C durante 5 minutos. Después se añadió ácido p-toluenosulfónico monohidrato (p-TsOH·H<sub>2</sub>O) (2,91 g, 0,015 mol) al reactor desde 20 a 30 °C y se agitó de 60 a 65 °C durante 3 horas. A continuación, se añadieron hidrogenocarbonato de sodio (2,52 g) y tolueno (272,31 g; incluyendo 40 g de tolueno para absorber hidrogenocarbonato de sodio de un recipiente) a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida para obtener 4-penten-2-inal (2) (17,93 g, 0,22 mol) en un solvente mezcla de tolueno (234,36 g) y tetrahidrofurano (93,53 g) en un rendimiento del 74,63 %. Las cantidades de tolueno y tetrahidrofurano en la mezcla se determinaron por GC y RMN.

Lo siguiente son los datos de espectro del 4-penten-2-inal (2) así producido.

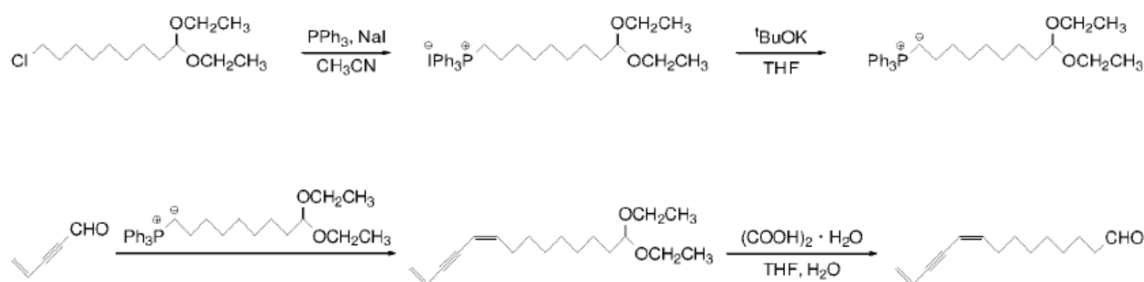
[Espectro de resonancia magnética nuclear] <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9,35 (1H, d, J = 0,7 Hz), 6,08 (1H, dd, J = 17,2 Hz, 2,3 Hz), 6,01 (1H, ddd, J = 17,4 Hz, 10,9 Hz, 0,7 Hz), 5,91 (1H, dd, J = 10,9 Hz, 2,3 Hz); <sup>13</sup>C-RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 88,28, 93,02, 114,75, 134,25, 176,70.

[Espectro de masas] El-espectro de masas (70 eV): m/z 80 (M<sup>+</sup>), 61, 52.

[Espectro de absorción de infrarrojo] (NaCl): ν<sub>max</sub> 2977, 2873, 2210, 2172, 1664, 1162, 1080, 1035, 972, 947, 798.

Ejemplo de referencia 1

Preparación de 9,13-tetradecadien-11-inal (6)



Se colocaron 9-cloro-1,1-dietoxinonano (7: X = Cl; R<sup>1</sup> = Et, R<sup>2</sup> = Et) (90,29 g, 0,36 mol), trifetilfosfina (8: Ar = Ph) (94,65 g, 0,36 mol), yoduro de sodio (58,46 g, 0,39 mol), carbonato de potasio (2,90 g, 0,021 mol), y acetonitrilo (192,45 g) en un reactor a temperatura ambiente y se agitó de 75 a 85 °C durante 15 horas para obtener yoduro de 9,9-dietoxinoniltrifenilfosfonio (9: Y = I; Ar = Ph; R<sup>3</sup> = Et, R<sup>4</sup> = Et). Después, se añadió tetrahidrofurano (346,14 g) gota a gota al reactor de 30 a 40 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se enfrió de -5 a 10 °C. A continuación, se añadió t-butóxido de potasio (38,71 g, 0,35 mol) y se agitó durante 1 hora para obtener 9,9-dietoxinoniluro de trifetilfosfonio (4: Ar = Ph; R<sup>3</sup> = Et, R<sup>4</sup> = Et).

A continuación, se añadió 4-penten-2-inal (2) (16,14 g, 0,20 mol) que se había preparado como en el ejemplo 7 en un líquido mezcla de tolueno (220,99 g) y tetrahidrofurano (78,56 g) gota a gota al reactor desde -5 a 5 °C. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla de reacción se agitó desde 20 a 30 °C durante 2 horas. A continuación, una solución de cloruro de sodio (45,47 g) en agua (454,65 g) se añadió a la mezcla de reacción, seguido por separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida para obtener un producto crudo, 14,14-dietoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5: R<sup>3</sup> = Et, R<sup>4</sup> = Et) (74,22 g, 0,18 mol, pureza: 68,06 %, E/Z = 26/74) en un rendimiento crudo del 90,02 %. El producto crudo contenía tolueno, trifetilfosfina, y óxido de trifetilfosfina como impurezas.

Posteriormente, el producto crudo, 14,14-dietoxi-1,5-tetradecadien-3-ino (5: R<sup>3</sup> = Et, R<sup>4</sup> = Et) así obtenido (74,22 g, 0,18 mol, pureza: 68,06 %, E/Z = 26/74), ácido oxálico dihidrato (68,61 g, 0,54 mol), tetrahidrofurano (181,40 g), y agua pura (181,40 g) se añadieron a un reactor y se agitó desde 60 a 65 °C durante 4 horas. Después, la mezcla de reacción se enfrió a 50 °C, y se añadió hexano (53,35 g), y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos. Después de completar la agitación, la mezcla de reacción se dejó reposar para la separación de fases, seguido por la eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. Después, la fase orgánica se concentró a presión reducida y el residuo se sometió a destilación a presión reducida (de 125,1 a 133,1 °C/3,0 mmHg (0,40 kPa)) para obtener 9,13-tetradecadien-11-inal (6) (31,40 g, 0,15 mol, pureza: 96,03 %, E/Z = 25/75) en un rendimiento del 73,25 % de las dos etapas.

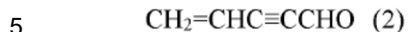
Lo siguiente son los datos de espectro del 9,13-tetradecadien-11-inal (6) así producido.

## ES 2 914 058 T3

5 [Espectro de resonancia magnética nuclear]  $^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,27-1,35 (6H, m), 1,40 (2H, br, quint,  $J = 6,5\text{Hz}$ ), 1,61 (2H, br, quint,  $J = 6,9\text{Hz}$ ), 2,30 (2H, ddt,  $J = 1,5\text{ Hz}, 7,3\text{ Hz}, 7,3\text{ Hz}$ ), 2,40 (2H, dt,  $J = 1,9\text{ Hz}, 7,3\text{ Hz}$ ), 5,44 (1H, dd,  $J = 11,2\text{ Hz}, 1,9\text{ Hz}$ ), 5,55 (1H, br, dd,  $J = 10,7\text{ Hz}, 1,9\text{ Hz}$ ), 5,60 (1 H, dd,  $J = 17,6\text{ Hz}, 1,9\text{ Hz}$ ), 5,86-5,97 (2H, m), 9,75 (1H, t,  $J = 1,9\text{ Hz}$ );  $^{13}\text{C}$ -RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21,99, 28,63, 28,80, 29,01, 29,05, 30,14, 43,84, 86,98, 92,16, 108,91, 117,36, 126,03, 144, 18, 202,80.  
[Espectro de masas] El-espectro de masas (70 eV):  $m/z$  204 ( $M^+$ ), 175, 161, 147, 133, 119, 105, 91, 78, 65, 53.  
[Espectro de absorción de infrarrojo] (NaCl):  $\nu_{\text{max}}$  2929, 2856, 1725, 1464, 1413, 1392, 972, 918, 739.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 4-penten-2-inal de la siguiente fórmula (2):



el proceso comprende una etapa de

10 hidrolizar un compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino de la siguiente fórmula general (1)



15 en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 4, o  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  pueden estar unidos entre sí para formar un grupo hidrocarbonado divalente,  $\text{R}^1\text{-R}^2$ , que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,

para obtener 4-penten-2-inal (2).

- 20 2. El proceso para preparar 4-penten-2-inal según la reivindicación 1, que además comprende una etapa de eliminar un grupo saliente de un compuesto 2-inal acetal de la siguiente fórmula general (3):



25 en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son como se ha definido anteriormente, y Z representa un grupo saliente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alcoxi que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo aciloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo sililoxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo alcanosulfoniloxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arenosulfoniloxi que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y un átomo de halógeno,

30 en presencia de una base para obtener el compuesto 5,5-dialcoxi-1-penten-3-ino (1).

- 35 3. El proceso para preparar 4-penten-2-inal (2) según la reivindicación 1 o 2, en donde la hidrólisis se lleva a cabo en presencia de ácido p-toluenosulfónico o ácido oxálico.

4. El proceso para preparar 4-penten-2-inal (2) según la reivindicación 3, en donde la hidrólisis se lleva a cabo en presencia de ácido p-toluenosulfónico.