



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0811422-6 B1

(22) Data do Depósito: 02/04/2008

(45) Data de Concessão: 21/02/2017



* B R P I 0 8 1 1 4 2 2 B 1 *

(54) Título: 1,4-HIDROGENAÇÃO DE SORBITOL COM COMPLEXOS DE RUTÊNIO

(51) Int.Cl.: C07C 29/17; C07C 33/03

(30) Prioridade Unionista: 03/04/2007 EP 07105557.8

(73) Titular(es): INNOVAROMA SA

(72) Inventor(es): DUPAU, PHILIPPE; BONOMO, LUCIA

1,4-HIDROGENAÇÃO DE SORBITOL COM COMPLEXOS DE RUTÊNIO

Campo Técnico

A presente invenção refere-se ao campo da hidrogenação catalítica e, mais especialmente, ao uso de complexos específicos de rutênio com derivados
5 ciclopentadienila como um dos ligantes, em processos de 1,4-hidrogenação pela redução de sorbitol para o Z-alceno correspondente, como produto principal.

Antecedentes da Técnica

A 1,4-hidrogenação seletiva de conjugados dienos, em geral, em seus Z-
alcenos é uma reação de muito interesse na química orgânica, uma vez que
10 possibilita o acesso a alguns compostos, obtidos, de modo geral, com baixa seletividade.

Um dos elementos obrigatórios e característicos desses processos é o catalisador ou o sistema catalisador. O desenvolvimento de catalisadores ou sistemas catalisadores úteis para 1,4-hidrogenação do sorbitol para o Z-alceno
15 correspondente é ainda uma tarefa importante, difícil e imprevisível em química. O setor químico está sempre ansioso para que possa ser atingida seletividade em nível mais alto, bem como para ser mantido alto índice de conversão ou de rendimento.

Com base no conhecimento da técnica anterior, o ácido sórbico pode ser
20 hidrogenado e transformado no Z-alceno correspondente na presença de $[\text{Cp}^*)\text{RuCO}(\text{fosfonino})]$ (ânion) ou de complexos $[\text{Cp}^*)\text{RuCO}(\text{ácido sórbico})]$ (ânion) (Cp^* representando um ligante C_5Me_5 ou pentametil-ciclopentadienila; consultar Driessen *et al.*, em *Chem. Commun.* 2000. 217 ou em *J. Organomet. Chem*, 1998, 141); no entanto, os rendimentos (conversões x seletividade) são bem baixos.

25 Além disso, na patente EP 1394170, é relatado a hidrogenação cisóide do

ácido sórbico e sorbitol, empregando como sistemas catalisadores o complexo [(Dienil)Ru(dieno acíclico)] (ânion), (em especial, [(Cp*)Ru(ácido sórbico)] (ânion) ou [(Cp*)Ru(sorbitol)] (ânion). Nesse documento, é expressamente relatado que o uso de dieno cíclico, em vez de dieno acíclico, é altamente prejudicial para o rendimento global. As únicas condições apresentadas que oferecem bons rendimentos requerem nitrometano como solvente, o último sendo relativamente tóxico e perigoso para aplicações industriais. Finalmente, a Tabela 4 do referido documento mostra que a adição de ácidos de Lewis é altamente prejudicial para os rendimentos.

Portanto, há necessidade por processos que utilizem sistemas catalisadores alternativos, que possam proporcionar alta seletividade e/ou conversões.

Descrição da invenção

A fim de superar os problemas supramencionados, a presente invenção refere-se a processos para a redução catalítica por 1,4-hidrogenação, empregando H₂ molecular, de sorbitol (I) para o Z-alceno correspondente (II) (ou seja, Z-hex-3-em-ol), caracterizada em que o referido processo é conduzido na presença de, pelo menos, um aditivo ácido do tipo especificado mais detalhadamente abaixo, o catalisador ou pré-catalisador sendo um complexo de rutênio, compreendendo como ligante um derivado ciclopentadienila.

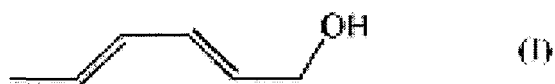
O processo da invenção é apresentado no Esquema 1:

Esquema 1

Complexo Ru ácido

em que o composto (II) está em configuração Z.

Uma concretização especial da invenção é um processo para a redução catalítica por 1,4-hidrogenação, utilizando H₂ molecular, do sorbitol da fórmula:

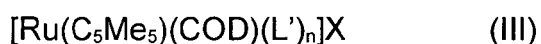


no Z-alceno correspondente, da fórmula:



em que o isômero de configuração Z é predominante;

- 10 o referido processo sendo caracterizado por ser conduzido na presença de
- pelo menos um catalisador ou pré-catalisador de rutênio da fórmula

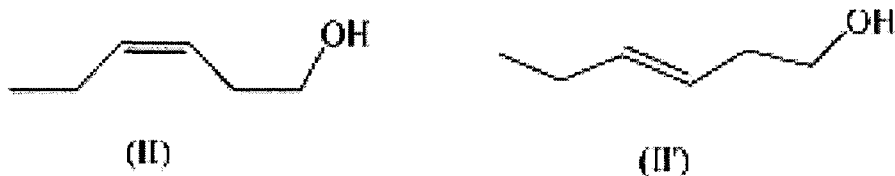


em que C₅Me₅ representa pentametil-ciclopentadienila, COD, um ligante ciclooctadieno e X representa um ânion não coordenado, n representa 2, 1 ou 0 e L'

- 15 representa um solvente; e

- pelo menos um aditivo ácido do tipo descrito mais detalhadamente abaixo, de preferência, em quantidade total de aproximadamente 0,1, ou mesmo 0,2 a 100 equivalentes molares, em relação ao composto (III).

- 20 A respeito do composto (II), por ser uma olefina, é possível que este seja obtido na forma de uma mistura de dois isômeros, ou seja, o isômero com configuração Z (Z-alceno (II)) ou o isômero com configuração E (E-alceno (II')).



Entende-se que, de acordo com a invenção, o alceno obtido está na forma de mistura de Z-alceno e E-alceno, em que a razão de Z-alceno/E-alceno (Z/E) é acima de 1. De acordo com uma concretização especial, a referida razão é acima de 10 ou mesmo acima de 20. Em outra concretização especial, a referida razão Z/E pode ser acima de 30 ou mesmo acima de 35 e, em alguns casos, a razão acima de 45 ou mais pode ser obtida. De qualquer modo, a presença do aditivo ácido no intervalo prescrito para concentração permite melhorar a referida razão.

O substrato (I), devido ao fato de ser um dieno, pode estar na forma de uma mistura de seus isômeros nas três configurações, ou seja, os isômeros (Z,Z), (E,Z) e (E,E). De acordo com uma concretização especial da invenção, o referido substrato pode estar essencialmente na forma de seu isômero (Z,Z) (por exemplo, compreendendo pelo menos 99% p/p do isômero (Z,Z)).

O processo da invenção é caracterizado pelo uso, como catalisador ou pré-catalisador (a seguir referido como complexos, a não ser que especificado de outra forma), de um tipo específico de complexo de rutênio como $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{COD})(\text{L}')_n]\text{X}$, conforme definido acima.

De acordo com uma concretização especial da invenção, L' pode ser cetonas ou ésteres não aromáticos acíclicos ou cíclicos, tais como acetona ou acetato de metila. A cetona pode estar coordenada em sua forma enólica.

O ligante COD pode ser qualquer isômero de ciclooctadieno, a saber,

cicloocta-1,5-dieno (1,5-COD), cicloocta-1,4-dieno (1,4-COD), cicloocta-1,3-dieno (1,3-COD).

Exemplos específicos do ânion X não coordenado são ClO_4^- , R^1SO_3^- , em que R^1 é um átomo de cloro de fluoreto ou um grupo $\text{C}_1\text{-C}_8$ fluoraquila ou fluorarila, BF_4^- ,
 5 PF_6^- , SbCl_6^- , SbF_6^- , ou BR_2^{2-} , em que R^2 é um grupo fenila, opcionalmente substituído por um a cinco grupos, tais como átomos de haleto ou grupos metila ou CF_3 .

De acordo com uma concretização preferida da invenção, o ânion é BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$, BPh_4^- , CF_3SO_3^- , ou ainda $\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_4^-$; ainda mais preferivelmente, BF_4^- .

10 Como exemplo do complexo (III), pode ser citado o seguinte: $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-COD})]\text{BF}_4$.

De maneira geral, os complexos da fórmula (III) podem ser preparados e isolados antes do seu uso no processo, de acordo com os métodos gerais descritos na literatura (por exemplo, consultar F. Bouachir *et al.*; *Organometallics*, 1991, pág.
 15 455).

Adicionalmente, entende-se que o complexo da fórmula (III) pode ser gerado também *in situ* a partir de complexos com fórmula semelhante, catiônicos ou aniônicos, de acordo com o conhecimento padrão de qualquer técnico no assunto. Por exemplo, a reação pode ser realizada utilizando $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{COD})\text{Y}]$ (Y sendo F, Cl, Br ou I, e o método para o preparo tendo sido descrito por P.J. Fagan *et al.*, em
 20 *Organometallics*, 1990, 9, pág. 1843-1852), como precursores na presença do substrato e de sais de prata ou de tálio).

Para conduzir os processos da invenção, é necessário também utilizar pelo menos um aditivo ácido. Por “aditivo ácido”, pretende-se significar um composto
 25 capaz de fornecer pelo menos um próton ao ciclo catalítico. O referido aditivo ácido

é, de preferência, um ácido orgânico ou inorgânico com pK_a compreendida entre 0,8 e 7, porém, no caso de fenóis ou derivados de boro, a referida pK_a pode variar até 10.

Ademais, o referido aditivo ácido pode ser selecionado do grupo constituído por:

- um composto da fórmula $R^3_{(3-x)}MO(OH)_x$, em que R^3 é um grupo R^4 ou R^4O , em que R^4 é um grupo C_1-C_{10} , M é P ou As e x é 1 ou 2; e
- um derivado de boro da fórmula $R^3B(OH)_2$, em que R^3 é conforme definido acima; e
- fenol ou feno substituído por até três grupos C_1-C_4 alquila, alcóxi ou carboxílicos, grupos nitro ou átomos de halogênio; e
- um ácido C_1-C_{12} monocarboxílico não amino; e
- um diácido $HOOCCH=CHCOOH$, e o ácido tetrônico.

Por “ácido monocarboxílico não amino”, pretende-se significar, nesta exposição, um ácido monocarboxílico não substituído por grupo amino primário, secundário ou terciário, ou por derivados heteroaromáticos de nitrogênio.

De acordo com uma concretização especial, os referidos ácidos $R^3_{(3-x)}MO(OH)_x$ podem ser um derivado, em que R^3 é um grupo C_1-C_8 alquila ou alcoxila ou um grupo C_1-C_8 fenila ou fenoxila, opcionalmente substituído, M é P ou As e x é 1 ou 2.

Da mesma forma, os referidos ácidos $R^3B(OH)_2$ podem ser aqueles em que R^3 é um grupo C_1-C_8 alquila ou alcoxila ou um grupo C_1-C_8 fenila ou fenoxila, opcionalmente substituído.

De acordo com outra concretização da invenção, o referido ácido pode ser o fenol ou um fenol substituído por um grupo C_1-C_4 alquila, alcóxi ou carboxílico, um

grupo nitro ou um átomo de halogênio.

Além disso, de acordo com outra concretização especial da invenção, o referido aditivo ácido pode ser um ácido monocarboxílico da fórmula R^5COOH , em que R^5 representa um grupo hidrocarboneto C_1-C_{12} ou um grupo hidrocarboneto C_1-C_{12} halogenado ou per-halogenado, opcionalmente substituído por um grupo álcool ou por um ou dois grupos éter ou éster. De acordo com uma outra concretização, o referido ácido carboxílico é vantajosamente selecionado do grupo constituído por:

- um grupo carboxílico da fórmula R^5COOH , em que R^5 representa um grupo hidrocarboneto C_1-C_8 halogenado ou per-halogenado;

um grupo $R^6CH(OR^6)$, R^6 sendo um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto C_1-C_6 ;

um grupo hidrocarboneto C_1-C_{12} , opcionalmente substituído por um ou dois grupos éter ou éster, o substituinte opcional sendo por um, dois ou três grupos C_1-C_4 alquila, alcóxi ou carboxílico, ou grupos nitro ou átomos de halogênio.

É possível citar, como exemplos não limitantes do referido aditivo ácido, os seguintes: $(BuO)_2PO(OH)$, $(tBuO)_2PO(OH)$, $(PhO)_2PO(OH)$, $(PhCH_2O)_2PO(OH)$, $tBuPO(OH)_2$, $Ph_2PO(OH)$, $PhPO(OH)_2$, $PhAsO(OH)_2$, $(Me)_2AsO(OH)$, CF_3COOH , HCF_2COOH , ácido maléico ou fumárico, ácido glicólico, ácido pirúvico, sórbico, ácido acético ou oléico, ácido tetrônico, $C_6H_{13}B(OH)_2$, $PhB(OH)_2$, ácido p-OMe-benzóico ou p-(COOMe)-benzóico, fenol, 3,5-dimetoxi-fenol ou 2-metoxi-fenol. Evidentemente, outros aditivos ácidos que correspondem à descrição acima podem ser utilizados.

De acordo com outra concretização da invenção, o referido aditivo ácido pode ser selecionado do grupo constituído por:

- um composto da fórmula $R^3_2MO(OH)$ ou $R^3MO(OH)_2$, em que R^3 é um grupo

C₁-C₆ alquila ou alcoxila ou C₁-C₈ fenila ou fenoxila, e M é P ou As; e

- ácido maléico ou glicólico e um ácido C₁-C₇ monocarboxílico halogenado ou per-halogenado.

Conforme previamente mencionado, os processos da invenção consistem na
5 hidrogenação de um substrato, utilizando um complexo de rutênio e um aditivo ácido. Um processo típico implica a mistura do substrato com o complexo de rutênio, pelo menos um aditivo ácido e, opcionalmente, com um solvente e, em seguida, o tratamento desta mistura com hidrogênio molecular em pressão e temperatura escolhidas.

10 Os complexos da invenção, parâmetro essencial do processo, podem ser adicionados ao meio de reação em uma ampla gama de concentrações. A título de exemplos não limitantes, é possível citar como valores de concentração dos complexos, aqueles variando de 0,01 mol% a 5 mol%, o percentual molar sendo relativo à quantidade de substrato. De preferência, a concentração do complexo
15 estará compreendida entre 0,03 mol% e 2 mol%. Desnecessário dizer que a concentração ideal do complexo dependerá, conforme o conhecimento de qualquer técnico no assunto, da natureza do último, da natureza do substrato, da natureza do solvente e da pressão de H₂ utilizada durante o processo, bem como do tempo desejado de reação.

20 Quantidades úteis de aditivo ácido, adicionado à mistura da reação, podem estar compreendidas em intervalo relativamente amplo. Aparte do citado acima, é possível mencionar, como exemplos não limitantes, quantidades totais variando entre 0,5 a 50 equivalentes molares, em relação ao complexo, de preferência, de 0,8 a 20 e, ainda mais preferivelmente, entre aproximadamente 2 e
25 aproximadamente 10 equivalentes molares.

A reação de hidrogenação pode ser conduzida na presença ou ausência de um solvente. Quando um solvente for necessário solvente ou se utilizado por motivos práticos, então, qualquer solvente comum em reações de hidrogenação pode ser utilizado para as finalidades da invenção. Exemplos não limitantes incluem

5 solventes não aromáticos, tais como C₁-C₁₂ cetonas, ésteres, éteres de alcanos, alcanos clorados e álcoois não aromáticos, ou misturas destes. De acordo com uma concretização da invenção, o solvente é vantajosamente selecionado entre as C₁-C₁₂ alquil cetonas, ésteres, éteres ou alcanos clorados, e misturas destes. Em especial e como exemplos não limitantes, podem ser citados os seguintes; acetato de etil

10 acetona, MTBE, THF, acetato de isopropila, Et₂O, diclorometano, 1,2-dicloroetano, EtOH, MeOH, pentano, hexano. A escolha do solvente pode ser efetuada em função da natureza do complexo, e o especialista na técnica é bem capaz de selecionar o solvente mais conveniente em cada caso com a finalidade de otimizar a reação da hidrogenação.

15 No processo de hidrogenação da invenção, a reação pode ser conduzida em pressão de H₂ compreendida entre 10⁵ Pa e 80 x 10⁵ Pa (1 a 80 bar), ou mesmo mais, se desejado. Novamente, um especialista na técnica é bem capaz de ajustar a pressão em função da carga do catalisador e da diluição do substrato no solvente. Como exemplos, é possível citar pressões típicas de 1 a 30 x 10⁵ Pa (1 a 30 bar).

20 A temperatura na qual a hidrogenação pode ser conduzida está compreendida entre 0 °C e 120 °C, mais preferivelmente no intervalo entre 40 °C e 100 °C. Evidentemente, um especialista na técnica é também capaz de selecionar a temperatura preferida em função do ponto de fusão e o de ebulição dos produtos iniciais e finais, bem como do tempo desejado de reação ou conversão.

25 **Exemplos**

A invenção será descrita a seguir mais detalhadamente por meio dos exemplos abaixo, nos quais as temperaturas são indicadas em graus centígrados e as abreviações possuem o significado habitual na técnica.

Todos os procedimentos descritos a seguir foram realizados sob atmosfera inerte, a não ser que indicado de outra forma. As reações de hidrogenação foram conduzidas em tubos de vidro abertos, colocados no interior de uma autoclave de aço inoxidável. H₂ em gás (99,99990%) foi utilizado conforme recebido. Todos os substratos e solventes foram destilados a partir de agentes secantes apropriados sob Ar. Os espectros de NMR foram registrados em um espectrômetro Bruker AM-400 (¹H a 400,1 MHz, ¹³C a 100,6 MHz), e medidos normalmente a 300 K, em CDCl₃ a não ser que indicado de outra forma. Os deslocamentos químicos são listados em ppm.

Exemplo 1

Processos de hidrogenação de acordo com a invenção

15 ***Procedimento típico para reação de hidrogenação***

2,4-hexanodienoil, solvente, [Ru(C₅Me₅)(COD)]X e o aditivo ácido, de acordo com a invenção, foram introduzidos, juntos, sob atmosfera inerte, em uma autoclave, e a mistura foi purificada a temperatura ambiente com nitrogênio (2 bar, 3 vezes) e, em seguida, hidrogênio (2 bar, 3 vezes) sob agitação. A autoclave foi pressurizada a seguir até a pressão desejada de hidrogênio e aquecida a temperatura desejada. A reação foi seguida por monitoramento da absorção de hidrogênio e/ou amostragem para análise por GC. O catalisador de rutênio foi facilmente removido por destilação sobre resíduos, e a mistura produzida de isômeros foi recuperada, de modo geral, em rendimento superior a 90% molar.

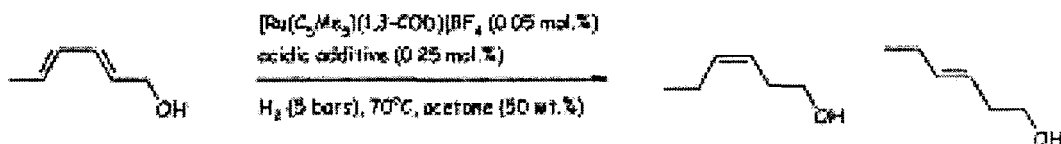
25 Os resultados estão resumidos nas tabelas seguintes.

Tabela 1: Influência do aditivo ácido e de sua presença sobre a seletividade da hidrogenação

Tipo de reação;

2,4-hexadienol

conversão completa

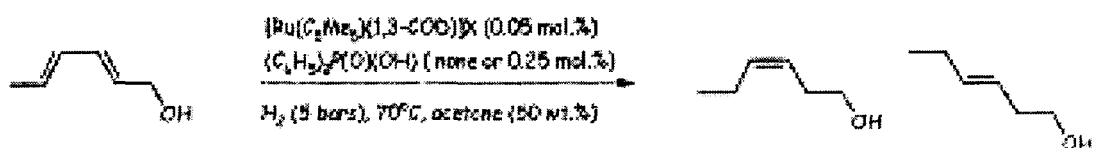


Aditivo ácido	1,4-seletividade	Razão
		"cis"-alcenol/"trans"-alceno
Nenhum	>98%	90 / 10
Ácido benzóico	> 98%	93 / 7
(C ₆ H ₁₃)B(OH) ₂	> 98%	93,5 / 6,5
Ácido acético	> 98%	94 / 6
Ácido sórbico	> 98%	95 / 5
Ácido fumárico	> 98%	95,5 / 4,5
Ácido glicólico	> 98%	96 / 4
(PhO) ₂ P(O)(OH)	> 98%	96,5 / 3,5
(PhCH ₂ O) ₂ P(O)(OH)	> 98%	97 / 3
(Ph)As(O)(OH) ₂	> 98%	97 / 3
((tBu)P(O)(OH) ₂	> 98%	97 / 3
(Ph)P(O)(OH) ₂	> 98%	97,5 / 2,5
Ácido trifluoracético	> 98%	97,5 / 2,5
(Me) ₂ As(O)(OH)	> 98%	98 / 2
(Ph) ₂ P(O)(OH)	>98%	98 / 2
((BuO) ₂ P(O)(OH)	> 98%	98,5 / 1,5
Ácido maléico	> 98%	99 / 1
Catecol	> 98%	94 / 6
p-cresol	> 98%	94 / 6
Pentafluorfenol	> 98%	94 / 6
2,4-dicloro-6-nitrofenol	> 98%	96 / 4
2-metoxifenol	> 98%	97 / 3

5 **Tabela 2:** Influência do aditivo ácido e sua presença sobre a seletividade da hidrogenação

Influência do ânion X

Tipo de reação;



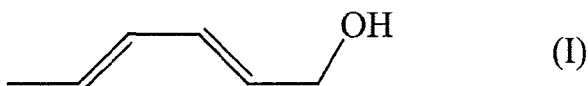
2,4 hexadienol

conversão completa

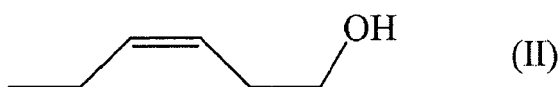
X	Presença de ácido difenilfosfônico	1,4-seletividade	Razão “cis”-alceno/”trans”-alceno
BF ₄ ⁻	Não	> 98%	90 / 10
BF ₄ ⁻	Sim	> 98%	98 / 2
ClO ₄ ⁻	Não	> 98%	82 / 18
ClO ₄ ⁻	Sim	> 98%	97 / 3
CF ₃ S O ₃ ⁻	Não	> 98%	90 / 10
CF ₃ S O ₃ ⁻	Sim	> 98%	98 / 2
PF ₆ ⁻	Não	> 98%	90 / 10
PF ₆ ⁻	Sim	> 98%	98 / 2

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO, UTILIZANDO H₂ MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA



5 PARA O Z-ALCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA



caracterizado pelo isômero de configuração Z ser predominante;

o referido processo sendo caracterizado por ser conduzido na presença de

- pelo menos um catalisador ou pré-catalisador de rutênio da fórmula



em que C₅Me₅ representa pentametil-ciclopentadienila, COD um ligante ciclooctadieno e X representa um ânion não coordenado, n representa 2, 1 ou 0 e L' representa um solvente; e

- pelo menos um aditivo ácido selecionado do grupo constituído por:

15 um composto da fórmula R³_(3-x)MO(OH)_x, em que R³ é um grupo R⁴ ou R⁴O,

em que R⁴ é um grupo C₁-C₁₀, M é P ou As e x é 1 ou 2; e

um derivado de boro da fórmula R³B(OH)₂, em que R³ é conforme definido acima; e

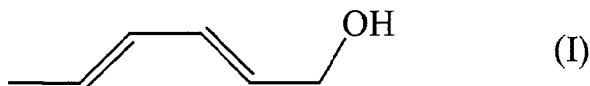
fenol ou um fenol substituído por até três grupos C₁-C₄ alquila, alcoxi ou

20 carboxílico, grupos nitro ou átomos de halogênio; e

ácido C₁-C₁₂ monocarboxílico não amino; e

um diácido HOOCCH=CHCOOH, e o ácido tetrônico.

2. PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO, UTILIZANDO H₂ MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA



PARA O Z-ALCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA



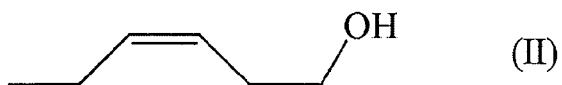
5 , de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo COD ser cicloocta-1,5-dieno, cicloocta-1,4-dieno e cicloocta-1,3-dieno.

3 PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO, UTILIZANDO H₂ MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA



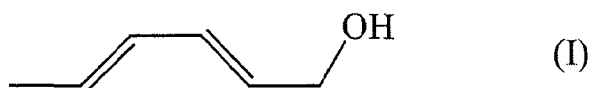
10

PARA O Z-ALCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA



15 , de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo X ser ClO₄⁻, R¹SO₃⁻, em que R¹ é um átomo de cloro de fluoreto ou um grupo C₁-C₈ fluoraquila ou fluorarila, BF₄⁻, PF₆⁻, SbCl₆⁻, SbF₆⁻ ou BR²⁻₄, em que R² é um grupo fenila opcionalmente substituído por um a cinco grupos tais como átomos de haleto ou grupos metila ou CF₃.

4. PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO, UTILIZANDO H₂ MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA



PARA O Z-ALCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA



, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** referido ácido monocarboxílico ser selecionado do grupo constituído por:

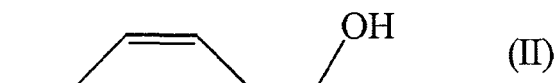
- um ácido carboxílico da fórmula R^5COOH , em que R^5 representa:
 - um grupo hidrocarboneto C_1-C_8 halogenado ou per-halogenado;
 - um grupo $R^6CH(CH(OR^6))$, R^6 sendo um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto C_1-C_6 ;

- um grupo hidrocarboneto C_1-C_{12} , opcionalmente substituído por um ou dois grupos éter ou éster, o substituinte opcional sendo por um, dois ou três grupos C_1-C_4 alquila, alcóxi ou carboxílico, ou grupos nitro ou átomos de halogênio.

5. PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO, UTILIZANDO H_2 MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA



PARA O Z-ÁLCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA



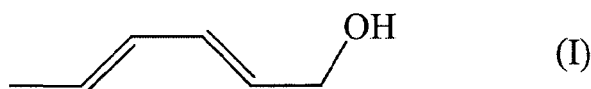
, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** referido aditivo ácido ser selecionado do grupo constituído por:

- um composto da fórmula $R^3_2MO(OH)$ ou $R^3MO(OH)_2$, em que R^3 é um grupo

C₁-C₆ alquila ou alcóxi ou um grupo C₁-C₈ fenila ou fenoxila e M é P ou As; e

- ácido maléico ou glicólico e um ácido C₁-C₇ monocarboxílico halogenado ou per-halogenado.

6. **PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO,**
5 **UTILIZANDO H₂ MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA**



PARA O Z-ALCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA

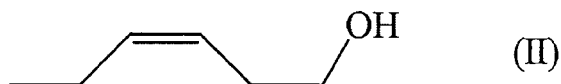


, de acordo com a reivindicação 1,
caracterizado pelo referido ácido ser: (BuO)₂PO(OH), (tBuO)₂PO(OH),
10 (PhO)₂PO(OH), (PhCH₂O)₂PO(OH), tBuPO(OH)₂, Ph₂PO(OH), PhPO(OH)₂,
PhAsO(OH)₂, (Me)₂AsO(OH), CF₃COOH, HCF₂COOH, ácido maléico ou fumárico,
ácido glicólico, ácido pirúvico, sórbico, ácido acético ou oléico, ácido tetrônico,
C₆H₁₃B(OH)₂, PhB(OH)₂, ácido p-OMe-benzóico, benzóico ou p-(COOMe)-benzóico,
fenol, 3,5-dimetoxi-fenol ou 2-metoxi-fenol.

15 7. **PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO,**
UTILIZANDO H₂ MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA



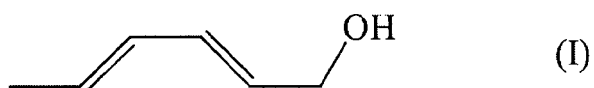
PARA O Z-ALCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA



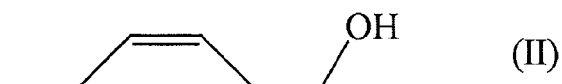
, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo referido processo ser conduzido na presença de um solvente selecionado entre as C₁-C₁₂ alquil cetonas, ésteres, éteres ou alcanos clorados, ou misturas destes.

8. **PROCESSO PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA POR 1,4-HIDROGENAÇÃO,**
 5 **UTILIZANDO H₂ MOLECULAR, DE SORBITOL DA FÓRMULA**



PARA O Z-ALCENO CORRESPONDENTE, DA FÓRMULA



, de acordo com a reivindicação 1,

- caracterizado pelo** referido ácido estar presente em quantidade total de
 10 aproximadamente 0,1 a 100 equivalentes molares, em relação ao composto (III).