

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 120**

51 Int. Cl.:

C07C 43/303 (2006.01)

C07C 43/313 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

C07F 9/54 (2006.01)

C07C 41/48 (2006.01)

C07C 45/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2022** E 22163476 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2023** EP 4063376

54 Título: **Compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno y proceso para preparar un compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriariilfosfonio, un compuesto trienal, y un compuesto dienal**

30 Prioridad:

23.03.2021 JP 2021048537

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

11.06.2024

73 Titular/es:

**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
4-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0005, JP**

72 Inventor/es:

**MIYAKE, YUKI;
KINSHO, TAKESHI y
NAGAE, YUSUKE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 972 120 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

Compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno y proceso para preparar un compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriirilfosfonio, un compuesto trienal, y un compuesto dienal

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno y proceso para preparar un compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriirilfosfonio, un compuesto trienal, y un compuesto dienal a partir del mismo.

10

La presente invención también se refiere a un compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriirilfosfonio y a un proceso para preparar un compuesto trienal y un compuesto dienal a partir del mismo.

15 **Antecedentes de la técnica**

El minador de la hoja de los cítricos (*Phyllocnistis citrella*) es una de las plagas de los cítricos más graves y se ha extendido por Norteamérica, Centroamérica y Sudamérica, tal como los Estados Unidos de América, Brasil y Argentina; los países mediterráneos, como España e Italia; Asia, como Japón, Taiwán, Indonesia, Filipinas e India; Oceanía, como Australia; países de Oriente Medio, como Arabia Saudí; y África, como Túnez y Sudáfrica. El minador de la hoja de los cítricos infesta y daña las hojas y afecta en gran medida al crecimiento de los árboles jóvenes y los árboles recién nacidos. Los túneles creados por la plaga pueden provocar el desarrollo del cancro de los cítricos. Por tanto, es importante controlar al minador de la hoja de los cítricos. Además, el minador de la hoja de los cítricos invade el mesófilo y, por tanto, los plaguicidas aplicados mediante pulverización convencional no pueden alcanzar a la plaga, por lo que el control de la plaga con plaguicidas es difícil. Debido al problema de los plaguicidas residuales, los métodos de control biológico están obteniendo atención y como uno de estos métodos se espera usar feromonas.

20

25

Se ha comunicado que la composición de las feromonas del minador de la hoja de los cítricos es un aldehído que tiene 16 átomos de carbono, concretamente, una mezcla 3:1 de (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal en regiones distintas de Japón (bibliografía no de patente 1 y 2 mostrada más adelante), y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal solo en Japón (bibliografía no de patente 3 mostrada más adelante).

30

En la bibliografía no de patente 1 mostrada más adelante se describe un proceso para preparar (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal. En el proceso, el material de partida, 2-(5-bromopentil)-1,3-dioxano, se yoda con yoduro de sodio en acetona, formándose 2-(5-yodopentil)-1,3-dioxano. A continuación, el 2-(5-yodopentil)-1,3-dioxano obtenido de este modo se somete a una reacción de acoplamiento con (5-cloro-1-pentil-1-il)litio en triamida hexametilfosfórica (HMPA) y tetrahidrofurano (THF), formándose 2-(10-cloro-6-decil-1-il)-1,3-dioxano. A continuación, el 2-(10-cloro-6-decil-1-il)-1,3-dioxano obtenido de este modo se hace reaccionar con acetato de potasio en HMPA, formándose acetato de 10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decnilo. Posteriormente, el acetato de 10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decnilo obtenido de este modo se somete a una reacción de hidrogenación con sulfato de paladio-bario al 5 % como catalizador y quinolina como veneno del catalizador para reducir el triple enlace carbono-carbono a un doble enlace carbono-carbono, formándose acetato de (4Z)-10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decnilo. A continuación, el acetato de (4Z)-10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decnilo obtenido de este modo se hidroliza con una solución acuosa de hidróxido de potasio en metanol, formándose (4Z)-10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decen-1-ol. El grupo hidroxilo del (4Z)-10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decen-1-ol obtenido de este modo se oxida con dicromato de piridinio (PDC) en diclorometano, formándose (4Z)-10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decenal. El (4Z)-10-(1,3-dioxan-2-il)-4-decenal obtenido de este modo se somete a una reacción de Wittig, en THF y HMPA, con (2E)-2-penteniluro de trifenilfosfonio preparado por separado, formándose 2-(6Z,10Z,12E)-6,10,12-pentadecatrien-1-il-1,3-dioxano. Posteriormente, el 2-(6Z,10Z,12E)-6,10,12-pentadecatrien-1-il-1,3-dioxano obtenido de este modo se hace reaccionar con metanol en presencia de ácido p-toluenosulfónico, formándose (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno. Finalmente, el (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno obtenido de este modo se hidroliza con ácido clorhídrico en THF.

35

40

45

50

En la bibliografía no de patente 2 mostrada más adelante se describe otro proceso para preparar (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal. En el proceso, el grupo hidroxilo del material de partida, 3-bromo-1-propanol, se protege, formándose 1-bromo-3-(*terc*-butildimetilsililoxi)propano. A continuación, se hace reaccionar tetrahidro-2-(7-octil-1-iloxi)-2*H*-pirano preparado por separado con *n*-butillitio en THF y después se hace reaccionar con el 1-bromo-3-(*terc*-butildimetilsililoxi)propano obtenido anteriormente en una mezcla de THF y *N,N'*-dimetilpropileno urea (DMPU), formándose 1-(*terc*-butildimetilsililoxi)-11-(tetrahidropiraniloxi)-4-undecina. El grupo *terc*-butildimetilsililoxi de la 1-(*terc*-butildimetilsililoxi)-11-(tetrahidropiraniloxi)-4-undecina obtenida de este modo se retira utilizando fluoruro de tetra-*n*-butilamonio (TBAF) en THF y se somete el compuesto resultante a una reacción de hidrogenación con boruro de níquel (P-2 Ni) como catalizador para reducir el triple enlace carbono-carbono a un doble enlace carbono-carbono, formándose (4Z)-11-(tetrahidropiraniloxi)-4-undecen-1-ol. El grupo hidroxilo del (4Z)-11-(tetrahidropiraniloxi)-4-undecen-1-ol obtenido de este modo se yoda en presencia de imidazol y trifenilfosfina (TPP) en THF, y después se hace reaccionar con TPP en tolueno, formándose yoduro de (4Z)-11-(tetrahidropiraniloxi)-4-undeceniltriirilfosfonio. El yoduro de (4Z)-11-(tetrahidropiraniloxi)-4-undeceniltriirilfosfonio obtenido de este modo se hace reaccionar con *n*-butillitio en DMPU y después se somete a una reacción de Wittig con (2E)-2-pentenal, formándose (7Z,11Z,13E)-1-

55

60

65

(tetrahidropiraniiloxi)-hexadecatrieno. El (7Z,11Z,13E)-1-(tetrahidropiraniiloxi)-hexadecatrieno obtenido de este modo se hace reaccionar con metanol en presencia de ácido p-toluenosulfónico, formándose (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienol. Finalmente, el grupo hidroxilo de (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienol obtenido de este modo se oxida con clorocromato de piridinio (PCC).

5 En la bibliografía de patente 1 más adelante se describe otro proceso para preparar (Z,Z,E)-7,11,13-hexadecatrienal. Se proporciona el material de partida, (Z,Z,E)-1-cloro-6, 10, 12-pentadecatrieno, que puede sintetizarse sin una reacción de oxidación y un proceso para preparar (Z,Z,E)-1,1-dietoxi-7,11,13-hexadecatrieno sin utilizar una reacción de oxidación. El proceso incluye, una etapa de hacer reaccionar un reactivo de Grignard en la que se convierte el (Z,Z,E)-1-cloro-6,10, 12-pentadecatrieno con ortoformiato de etilo, obteniéndose (Z,Z,E)-1,1-dietoxi-7,11,13-hexadecatrieno. Además, se proporciona una etapa de tratamiento del (Z,Z,E)-1,1-dietoxi-7,11,13-hexadecatrieno con un ácido, obteniéndose (Z,Z,E)-7,11,13-hexadecatrienal.

15 En la bibliografía no de patente 1 mostrada más adelante se describe un proceso para preparar (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal. En el proceso, el material de partida, 1,3-dibromopropano, se somete a una reacción de acoplamiento con bromuro de [2-(1,3-dioxan-2-il)etil]magnesio en THF, formándose 2-(5-bromopentil)-1,3-dioxano. A continuación, se hace reaccionar el 2-(5-bromopentil)-1,3-dioxano obtenido de este modo con acetiliduro de litio en HMPA y THF, formándose 2-(6-heptin-1-il)-1,3-dioxano. A continuación, se hace reaccionar el 2-(6-heptin-1-il)-1,3-dioxano obtenido de este modo con n-butilitio en THF y después se somete a una reacción de acoplamiento con (3Z)-1-bromo-3-octeno en HMPA, formándose 2-[(11Z)-11-hexadecen-7-il]oxi]tetrahidro-2H-pirano. Posteriormente, el 2-[(11Z)-11-hexadecen-7-il]oxi]tetrahidro-2H-pirano obtenido de este modo se somete a una reacción de hidrogenación con sulfato de paladio y bario al 5 % como catalizador y quinolina como veneno del catalizador para reducir el triple enlace carbono-carbono a un doble enlace carbono-carbono, formándose 2-[(7Z,11Z)-7,11-hexadecadien-1-il]oxi]tetrahidro-2H-pirano. El 2-[(7Z,11Z)-7,11-hexadecadien-1-il]oxi]tetrahidro-2H-pirano obtenido de este modo se hace reaccionar con metanol en presencia de ácido p-toluenosulfónico, formándose (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno. Finalmente, el (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno obtenido de este modo se hidroliza con ácido clorhídrico en THF.

30 En la bibliografía no de patente 2 mostrada más adelante se describe otro proceso para preparar (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal. En el proceso, el material de partida, tetrahidro-2-(7-octin-1-il)oxi]tetrahidro-2H-pirano, se hace reaccionar con n-butilitio en THF y después con 1-cloro-3-yodopropano, formándose 2-[(11-cloro-7-undecin-1-il)oxi]tetrahidro-2H-pirano. El 2-[(11-cloro-7-undecin-1-il)oxi]tetrahidro-2H-pirano obtenido de este modo se yoda con yoduro de sodio en acetona, formándose 2-[(11-yodo-7-undecin-1-il)oxi]tetrahidro-2H-pirano. Posteriormente, el 2-[(11-yodo-7-undecin-1-il)oxi]tetrahidro-2H-pirano obtenido de este modo se hace reaccionar con TPP en tolueno, formándose yoduro de 11-(tetrahidropiraniiloxi)-4-undeciniitriifenilfosfonio. A continuación, el yoduro de 11-(tetrahidropiraniiloxi)-4-undeciniitriifenilfosfonio obtenido de este modo se hace reaccionar con n-butilitio en DMPU y después se somete a una reacción de Wittig con pentanal, formándose (11Z)-1-(tetrahidropiraniiloxi)-hexadecen-7-ina. La (11Z)-1-(tetrahidropiraniiloxi)-hexadecen-7-ina obtenida de este modo se hace reaccionar con metanol en presencia de ácido p-toluenosulfónico, formándose (11Z)-11-hexadecen-7-in-1-ol. El (11Z)-11-hexadecen-7-in-1-ol obtenido de este modo se somete a una reacción de hidrogenación con boruro de níquel (P-2 Ni) como catalizador para reducir el triple enlace carbono-carbono a un doble enlace carbono-carbono, formándose (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienol. Finalmente, el grupo hidroxilo del (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienol obtenido de este modo se oxida con clorocromato de piridinio (PCC) en diclorometano.

45 La bibliografía no de patente 4 mostrada a continuación describe un proceso para la preparación del agente homologante 2b de C6 insaturado bifuncionalizado.

Lista de referencias bibliográficas

50 [Bibliografía no de patente 1] Walter S. Leal et al, 2006, J. Chem. Ecol., 32 (1): 155-168.

[Bibliografía no de patente 2] Jocelyn G. Millar et al, 2006, J. Chem. Ecol., 32 (1): 169-194.

55 [Bibliografía no de patente 3] T. Ando, J. Pestic. Sci., 30 (4), 2005, 361-367.

[Bibliografía no de patente 4] Michaud S. et al, 1999, Tetrahedron, 55 (10): 3019-3024.

[Bibliografía de patente 1] Miyake Y. et al, US 2014/0275656 A1 (18 de septiembre de 2014)

60 Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, en los dos procesos para preparar (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal descritos en la bibliografía no de patente 1, como disolvente, se utiliza una gran cantidad de triamida hexametilfosfórica, que es carcinogénica, lo que impide la aplicación práctica de los procesos. El n-butilitio utilizado en el proceso descrito en la bibliografía no de patente 1 es difícil de manipular, ya que es sensible al aire y a la humedad y puede arder fácilmente al exponerlo al aire. Además, en el proceso de la bibliografía no de patente 1 se

utiliza un costoso catalizador de paladio para la reacción de hidrogenación, lo que hace que el proceso sea menos ventajoso desde el punto de vista económico. Recientemente, se ha considerado que la quinolina, que se utiliza como veneno del catalizador, afecta negativamente al cuerpo humano y, por tanto, es difícil utilizarla industrialmente en el proceso. Además, el PDC, un compuesto de cromo, utilizado en la reacción de oxidación en el proceso para preparar el (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal entraña un elevado riesgo medioambiental, y, además, la reacción de oxidación normalmente implica un riesgo de explosión. Por consiguiente, es difícil implantar el proceso a escala industrial. Además, el proceso tiene un rendimiento total extremadamente bajo, de tan solo el 14 % y comprende hasta nueve etapas. El proceso para preparar el (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal también tiene un rendimiento total extremadamente bajo, de tan solo el 15 % y comprende hasta seis etapas.

Los dos procesos para preparar el (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal descritos en la bibliografía no de patente 2 utilizan n-butillitio, que es sensible al aire y la humedad, puede arder cuando se expone al aire y es difícil de manipular. El PCC, un compuesto de cromo, se utiliza en la reacción de oxidación, lo que implica un riesgo medioambiental extremadamente alto. La reacción de oxidación normalmente implica un riesgo de explosión. Por consiguiente, los procesos son difíciles de implantar a escala industrial. Además, el diclorometano utilizado como disolvente en los procesos implica un elevado riesgo medioambiental y, por tanto, no es deseable por motivos de protección medioambiental. El proceso para preparar el (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal tiene un rendimiento total extremadamente bajo, de tan solo el 7 % y comprende hasta nueve etapas. El proceso para preparar (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal tiene un rendimiento total de tan solo el 22 % y comprende hasta siete etapas.

Además, los procesos para preparar (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal descritos en la bibliografía no de patente 1 y 2 no tienen productos intermedios sintéticos comunes y estos compuestos han de prepararse por separado. Por tanto, estos procesos no son deseables para preparar los dos componentes de la feromona del minador de la hoja de los cítricos desde el punto de vista económico.

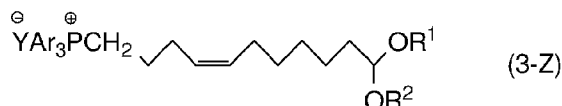
Sumario de la invención

La presente invención se ha preparado en estas circunstancias y tiene como objetivo proporcionar un proceso para preparar eficientemente dos componentes de la feromona del minador de la hoja de los cítricos a partir de un intermedio sintético común en menos etapas.

Como resultado de las intensas investigaciones para superar los problemas de la técnica anterior anteriormente mencionados, los presentes inventores han descubierto que un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio es un intermedio sintético común útil para preparar (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal, que son los dos componentes de la feromona del minador de la hoja de los cítricos. Los presentes inventores también han descubierto que el (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal y el (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal pueden prepararse a partir del compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio con alto rendimiento y en menos etapas y por tanto, han completado la presente invención.

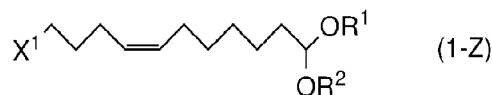
Los presentes inventores también han descubierto que un compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno es un intermedio sintético útil para preparar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio, que es un intermedio sintético común para preparar los dos componentes de la feromona y por tanto, han completado la presente invención.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un proceso para preparar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio de la siguiente fórmula general (3-Z):



en donde Y representa un átomo de halógeno, Ar representa, independientemente entre sí, un grupo arilo y R¹ y R² representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R¹ y R² pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R¹-R², que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, comprendiendo el proceso:

someter a un compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno de la siguiente fórmula general (1-Z):



en donde X¹ representa un átomo de halógeno y R¹ y R² son como se han definido anteriormente, a una reacción de formación de sal de fosfonio con un compuesto de fosfina de la siguiente fórmula general (2):

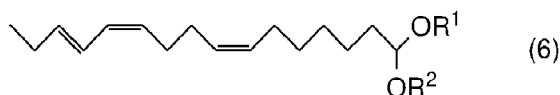
PAr₃ (2)

en donde Ar es como se ha definido anteriormente

5 formándose el compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z).

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un proceso para preparar un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno de la siguiente fórmula general (6):

10



en donde R¹ y R² son como se han definido anteriormente,

15 comprendiendo el proceso:

desprotonar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) en presencia de una base, formándose una mezcla de producto de reacción, en donde el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) puede prepararse de acuerdo con el proceso del primer aspecto de la invención, para preparar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) o de acuerdo con cualquier otro proceso de preparación, y

20

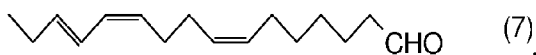
someter la mezcla de producto de reacción a una reacción de Wittig con (2E)-2-pental de la siguiente fórmula (5):

25



formándose el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6).

30 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un proceso para preparar (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal de la siguiente fórmula (7):



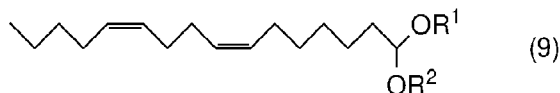
35 comprendiendo el proceso:

el proceso anteriormente mencionado para preparar el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6), e

40 hidrolizar el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6), formándose (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7).

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un proceso para preparar un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno de la siguiente fórmula general (9):

45



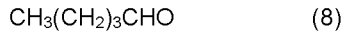
en donde R¹ y R² son como se han definido anteriormente, comprendiendo el proceso:

50

desprotonar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) en presencia de una base, formándose una mezcla de producto de reacción, en donde el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) puede prepararse de acuerdo con el proceso del primer aspecto de la invención, para preparar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) o de acuerdo con cualquier otro proceso de preparación, y

55

someter la mezcla de producto de reacción a condiciones de reacción de Wittig con pentanal de la siguiente fórmula (8):



formándose el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

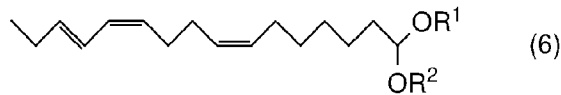
5 De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un proceso para preparar (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal de la siguiente fórmula (10):



10 comprendiendo el proceso:

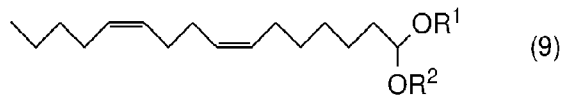
el proceso anteriormente mencionado para preparar el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), e hidrolizar el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), formándose (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).

20 De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un proceso para preparar una mezcla que comprende un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno de la siguiente fórmula general (6):



en donde R¹ y R² son como se han definido anteriormente

25 y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno de la siguiente fórmula general (9):

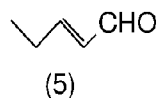


en donde R¹ y R² son como se han definido anteriormente,

30 comprendiendo el proceso:

35 desprotonar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) en presencia de una base, formándose una mezcla de producto de reacción, en donde el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) puede prepararse de acuerdo con el proceso del primer aspecto de la invención, para preparar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) o de acuerdo con cualquier otro proceso de preparación, y

40 someter la mezcla de producto de reacción a una reacción de Wittig con (2E)-2-pentenal de la siguiente fórmula (5):

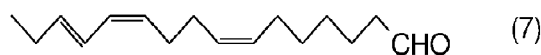


45 y con pentanal de la siguiente fórmula (8):



50 formándose la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

De acuerdo con un séptimo aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un proceso para preparar una mezcla que comprende el (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal de la siguiente fórmula (7):



55 y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal de la siguiente fórmula (10):

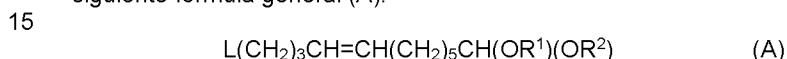


comprendiendo el proceso:

5 el proceso anteriormente mencionado para preparar la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), y

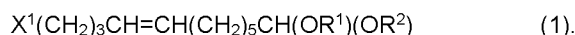
10 someter la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) a condiciones de una reacción de hidrólisis, formándose una mezcla que comprende (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).

De acuerdo con un octavo aspecto de la presente invención, la presente invención proporciona un compuesto de la siguiente fórmula general (A):

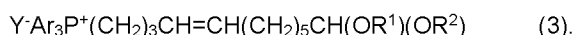


20 en donde R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R^1 y R^2 pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R^1-R^2 , que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y L representa X^1 o $Y\cdot Ar_3P^+$, en donde X^1 e Y representan un átomo de halógeno y Ar representa, independientemente entre sí, un grupo arilo.

25 Cuando L es X^1 , el compuesto es un compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno de la siguiente fórmula general (1):



30 Cuando L es $Y\cdot Ar_3P^+$, el compuesto es un haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio de la siguiente fórmula general (3):

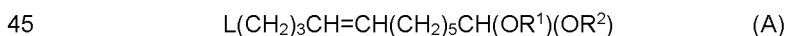


35 De acuerdo con la presente invención, el (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7), el (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10), o una mezcla de los mismos, se preparan en menos etapas y con un elevado rendimiento. De acuerdo con la presente invención, se preparan un compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1) y un compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3) que son intermedios sintéticos útiles para preparar (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).

40 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

A. Compuestos de fórmula general (A)

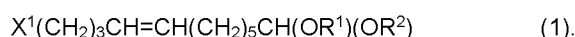
Los compuestos de la siguiente fórmula general (A):



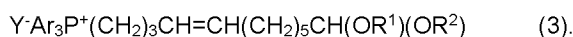
se describirán a continuación.

50 En la fórmula general (A), R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R^1 y R^2 pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R^1-R^2 , que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, y L representa X^1 o $Y\cdot Ar_3P^+$, en donde X^1 e Y representan un átomo de halógeno y Ar representa, independientemente entre sí, un grupo arilo.

55 Cuando L en la fórmula general (A) es X^1 , el compuesto (A) es un compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno de la siguiente fórmula general (1):



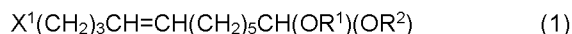
60 Cuando L en la fórmula general (A) es $Y\cdot Ar_3P^+$, el compuesto (A) es un haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio de la siguiente fórmula general (3):



(A-1). Compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1) y un proceso para preparar el mismo

65

En primer lugar, se describirá un compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1).



5 X^1 representa un átomo de halógeno como se define para la fórmula general (A). Específicamente, el átomo de halógeno X^1 puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo. Desde el punto de vista de la manipulación, se prefieren un átomo de cloro y un átomo de bromo.

10 En la fórmula general (1), R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, o R^1 y R^2 pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R^1-R^2 , que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono.

15 Algunos ejemplos del grupo hidrocarburo monovalente incluyen grupos hidrocarburo saturados lineales tales 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 y un grupo n-dodecilo; grupos hidrocarburo saturados ramificados tales como un grupo isopropilo, un grupo 2-isobutilo y un grupo 2-metilbutilo; grupos hidrocarburo insaturados lineales tales como un grupo 2-propenilo; grupos hidrocarburo insaturados ramificados tales como un grupo 2-metil-2-propenilo; grupos hidrocarburo saturados cíclicos tales como un grupo ciclopropilo; e isómeros de los mismos. Una parte de los átomos de hidrógeno de los grupos hidrocarburo pueden estar sustituidos con un grupo metilo o un grupo etilo.

25 El grupo hidrocarburo monovalente es preferentemente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, o un grupo n-butilo desde el punto de vista de la manipulación.

30 Algunos ejemplos del grupo hidrocarburo divalente incluyen grupos hidrocarburo saturados lineales tales como un grupo etileno, un grupo 1,3-propileno y un grupo 1,4-butileno; grupos hidrocarburo saturados ramificados tales 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 hidrocarburo insaturados lineales tales como un grupo 1-viniletileno; grupos hidrocarburo insaturados ramificados tales como un grupo 2-metil-1,3-propileno; grupos hidrocarburo cíclicos tales como un grupo 1,2-ciclopropileno y un grupo 1,2-ciclobutileno; e isómeros de los mismos. Una parte de los átomos de hidrógeno de los grupos hidrocarburo pueden estar sustituidos con un grupo metilo o un grupo etilo.

35 El grupo hidrocarburo divalente es preferentemente un grupo hidrocarburo inferior que tiene preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, porque este puede obtenerse fácilmente y es muy reactivo en la desprotección y el subproducto formado en la desprotección se elimina fácilmente mediante lavado o concentración.

40 Teniendo esto en cuenta, algunos ejemplos particularmente preferidos del grupo hidrocarburo bivalente incluyen un grupo etileno, un grupo 1,3-propileno, un grupo 1,2-propileno, un grupo 1,2-butileno, un grupo 1,3-butileno y un grupo 2,3-dimetil-2,3-butileno.

45 El compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1) incluye un compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno de la fórmula general (1-Z) y un compuesto de (7E)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-E).

Algunos ejemplos específicos del compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) incluyen los siguientes compuestos:

50 compuestos de (7Z)-11-cloro-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z: $X^1 = Cl$) tales como (7Z)-11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-dietoxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-dipropiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-dibutiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-dipentiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-dihexiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-diheptiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-dioctiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-cloro-1,1-dinoniloxi-7-undeceno, y (7Z)-11-cloro-1,1-dideciloxi-7-undeceno;

55 compuestos de (7Z)-11-bromo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z: $X^1 = Br$) tales como (7Z)-11-bromo-1,1-dimetoxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-dietoxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-dipropiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-dibutiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-dipentiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-dihexiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-diheptiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-dioctiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-bromo-1,1-dinoniloxi-7-undeceno y (7Z)-11-bromo-1,1-dideciloxi-7-undeceno;

60 compuestos de (7Z)-11-yodo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z: $X^1 = I$) tales como (7Z)-11-yodo-1,1-dimetoxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-dietoxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-dipropiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-dibutiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-dipentiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-dihexiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-diheptiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-dioctiloxi-7-undeceno, (7Z)-11-yodo-1,1-dinoniloxi-7-undeceno y (7Z)-11-yodo-1,1-dideciloxi-7-undeceno.

65 Algunos ejemplos específicos del compuesto de (7E)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-E) incluyen los siguientes compuestos:

compuestos de (7E)-11-cloro-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-E: $X^1 = Cl$) tales como (7E)-11-cloro-1,1-dimetoxi-7-

undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-dietoxi-7-undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-dipropiloxi-7-undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-dibutiloxi-7-undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-dipentiloxi-7-undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-dihexiloxi-7-undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-diheptiloxi-7-undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-dioctiloxi-7-undeceno, (7E)-11-cloro-1,1-dinoniloxi-7-undeceno y (7E)-11-cloro-1,1-dideciloxi-7-undeceno;

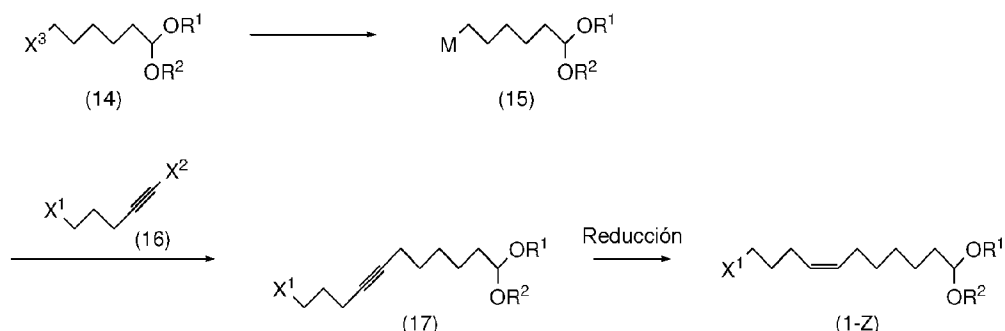
compuestos de (7E)-11-bromo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-E: X¹ = Br) tales como (7E)-11-bromo-1,1-dimetoxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-dietoxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-dipropiloxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-dibutiloxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-dipentiloxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-dihexiloxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-diheptiloxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-dioctiloxi-7-undeceno, (7E)-11-bromo-1,1-dinoniloxi-7-undeceno y (7E)-11-bromo-1,1-dideciloxi-7-undeceno; y

compuestos de (7E)-11-yodo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-E: X¹ = I) tales como (7E)-11-yodo-1,1-dimetoxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-dietoxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-dipropiloxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-dibutiloxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-dipentiloxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-dihexiloxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-diheptiloxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-dioctiloxi-7-undeceno, (7E)-11-yodo-1,1-dinoniloxi-7-undeceno y (7E)-11-yodo-1,1-dideciloxi-7-undeceno.

El compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1) es preferentemente un compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z), concretamente un compuesto de (7Z)-11-cloro-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl), un compuesto de (7Z)-11-bromo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Br), y un compuesto de (7Z)-11-yodo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = I) en vista de la preparación de la feromona del minador de la hoja de los cítricos.

A continuación en el presente documento, el compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) se emplea para describir un proceso para preparar el compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1). En el caso del compuesto de (7E)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-E) en lugar del compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z), las reacciones correspondientes se producen de un modo similar para formar el compuesto correspondiente.

El compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) puede prepararse, por ejemplo, de acuerdo con las siguientes fórmulas de reacción que comprenden tres etapas:



En la fórmula de reacción, R¹, R² y X¹ son como se han definido para la fórmula general (1), X² y X³ representan un átomo de halógeno y M representa Li o MgZ, en donde Z representa un átomo de halógeno o un grupo 6,6-dialcoxi-hexilo.

En primer lugar, se hace reaccionar un compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxi-hexano de fórmula general (14) con magnesio o litio en un disolvente para preparar un reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxi-hexilo de fórmula general (15) (primera etapa). El reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxi-hexilo (15) preparado de este modo se somete a una reacción de acoplamiento con un compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina de fórmula general (16) en presencia de un catalizador, en caso necesario, para preparar un compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina de fórmula general (17) (segunda etapa). El triple enlace de carbono-carbono del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) preparado de este modo se reduce a continuación, formándose el compuesto objetivo, el compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) (tercera etapa).

El proceso para preparar el compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) se describirá con más detalle a continuación.

El compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxi-hexano (14) se describirá a continuación.

R¹ y R² en la fórmula general (14) son como se definen para la fórmula general (1).

X³ en la fórmula general (14) representa un átomo de halógeno. Específicamente, el átomo de halógeno X³ es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo y es preferentemente un átomo de cloro o un átomo de bromo desde el punto de vista de la reactividad.

Algunos ejemplos específicos del compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxi-hexano (14) incluyen los siguientes compuestos:

compuestos de 6-cloro-1,1-dialcoxihexano (14: $X^3 = \text{Cl}$) tal como 6-cloro-1,1-dimetoxihexano, 6-cloro-1,1-dietoxihexano, 6-cloro-1,1-dipropiloxi-hexano, 6-cloro-1,1-dibutiloxi-hexano, 6-cloro-1,1-dipentiloxi-hexano, 6-cloro-1,1-dihexiloxi-hexano, 6-cloro-1,1-diheptiloxi-hexano, 6-cloro-1,1-dioctiloxi-hexano, 6-cloro-1,1-dinoniloxi-hexano, y 6-cloro-1,1-dideciloxi-hexano;

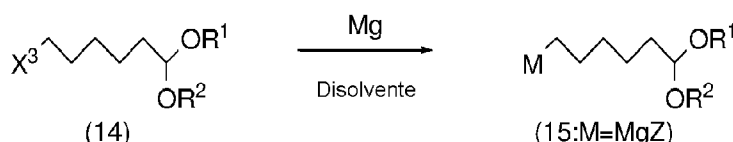
5 compuestos de 6-bromo-1,1-dialcoxihexano (14: $X^3 = \text{Br}$) tal como 6-bromo-1,1-dimetoxihexano, 6-bromo-1,1-dietoxihexano, 6-bromo-1,1-dipropiloxi-hexano, 6-bromo-1,1-dibutiloxi-hexano, 6-bromo-1,1-dipentiloxi-hexano, 6-bromo-1,1-dihexiloxi-hexano, 6-bromo-1,1-diheptiloxi-hexano, 6-bromo-1,1-dioctiloxi-hexano, 6-bromo-1,1-dinoniloxi-hexano, y 6-bromo-1,1-dideciloxi-hexano; y

10 compuestos de 6-yodo-1,1-dialcoxihexano (14: $X^3 = \text{I}$) tal como 6-yodo-1,1-dimetoxihexano, 6-yodo-1,1-dietoxihexano, 6-yodo-1,1-dipropiloxi-hexano, 6-yodo-1,1-dibutiloxi-hexano, 6-yodo-1,1-dipentiloxi-hexano, 6-yodo-1,1-dihexiloxi-hexano, 6-yodo-1,1-diheptiloxi-hexano, 6-yodo-1,1-dioctiloxi-hexano, 6-yodo-1,1-dinonyloxyhexano y 6-yodo-1,1-dideciloxi-hexano.

15 El compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxihexano (14) es preferentemente un compuesto de 6-cloro-1,1-dialcoxihexano (14: $X^3 = \text{Cl}$) y un compuesto de 6-bromo-1,1-dialcoxihexano (14: $X^3 = \text{Br}$) desde el punto de vista de la reactividad.

Primera etapa

20 Un proceso para preparar un reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) comprende, por ejemplo, hacer reaccionar un compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxihexano (14) con magnesio en un disolvente, formándose un reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15: $M = \text{MgZ}$) que es un reactivo de Grignard (en lo sucesivo también denominada una "reacción de preparación de reactivo de Grignard"), como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química:



25 La cantidad de magnesio a utilizar en la reacción de preparación del reactivo de Grignard es preferentemente de 1,0 a 2,0 átomo-gramos, por mol del compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxihexano (14) desde el punto de vista de la finalización de la reacción.

30 Algunos ejemplos del disolvente utilizado en la reacción de preparación del reactivo de Grignard incluyen éteres, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano (2-MeTHF), dietil éter y 4-metiltetrahidropirano; e hidrocarburos tales como tolueno, xileno y hexano. El disolvente es preferentemente un éter, tal como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dietil éter y 4-metiltetrahidropirano, más preferentemente tetrahidrofurano y 2-metiltetrahidrofurano, en vista de la velocidad de reacción de la preparación del reactivo de Grignard.

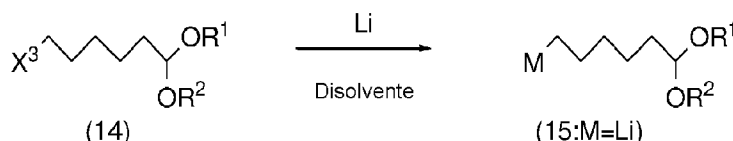
35 El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.

40 Una cantidad del disolvente utilizado es preferentemente de 30 a 5000 g, más preferentemente de 50 g a 3000 g, por mol del compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxihexano (14) desde el punto de vista de la reactividad.

La temperatura de reacción en la reacción de preparación del reactivo de Grignard varía, en función del disolvente que se va a utilizar, y es preferentemente de 0 a 120 °C desde el punto de vista de la reactividad.

45 El tiempo de reacción de la reacción de preparación del reactivo de Grignard varía, en función del disolvente que se va a utilizar y/o la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas desde el punto de vista de la reactividad.

50 Otro proceso para preparar el reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) comprende, por ejemplo, hacer reaccionar un compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxihexano (14) con litio en un disolvente, formándose un reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15: $M = \text{Li}$) que es un reactivo de organolitio (en lo sucesivo también denominada una "reacción de preparación de reactivo de litio"), como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química:



55 La cantidad de litio usada en la reacción de preparación del reactivo de litio es preferentemente de 1,0 a 2,0 átomo-gramos, por mol del compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxihexano (14) desde el punto de vista de la finalización de la reacción.

- Algunos ejemplos del disolvente utilizado en la reacción de preparación del reactivo de litio incluyen éteres, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dietil éter y 4-metiltetrahidropirano; e hidrocarburos tales como tolueno, xileno y hexano. El disolvente es preferentemente un éter, tal como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dietil éter o 4-metiltetrahidropirano; o un hidrocarburo, tal como tolueno, xileno o hexano y es más preferentemente tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, tolueno o hexano, desde el punto de vista de la velocidad de reacción de la preparación del reactivo de litio.
- El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.
- Una cantidad del disolvente utilizado es preferentemente de 30 a 5000 g, más preferentemente de 50 g a 3000 g, por mol del compuesto de 6-halo-1,1-dialcoxihexano (14) desde el punto de vista de la reactividad.
- La temperatura de reacción en la reacción de preparación del reactivo de litio varía, en función del disolvente que se va a utilizar, y es preferentemente de -40 a 120 °C desde el punto de vista de la reactividad.
- El tiempo de reacción de la reacción de preparación del reactivo de litio varía, en función del disolvente que se va a utilizar y/o la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas desde el punto de vista de la reactividad.
- El reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) se describirá a continuación.
- R^1 y R^2 en la fórmula general (15) son como se definen para la fórmula general (1).
- M en la fórmula general (15) representa Li o MgZ, en donde Z representa un átomo de halógeno o un grupo 6,6-dialcoxihexilo. Específicamente, el átomo de halógeno Z es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo y es preferentemente un átomo de cloro o un átomo de bromo, más preferentemente un átomo de cloro, desde el punto de vista de la reactividad.
- El reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) incluye un compuesto de haluro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ, Z = átomo de halógeno) y un compuesto de bis(6,6-dialcoxihexil)magnesio (15: M = MgZ, Z = grupo 6,6-dialcoxihexilo).
- Algunos ejemplos específicos del compuesto de haluro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ, Z = átomo de halógeno) incluyen los siguientes compuestos:
- compuestos de 6,6-dialcoxihexillitio (15: M = Li) tal como 6,6-dimetoxihexillitio, 6,6-dietoxihexillitio, 6,6-dipropiloxihexillitio, 6,6-dibutiloxi-hexillitio, 6,6-dipentiloxi-hexillitio, 6,6-dihexiloxi-hexillitio, 6,6-diheptiloxi-hexillitio, 6,6-dioctiloxi-hexillitio, 6,6-dinonyloxyhexillitio y 6,6-dideciloxi-hexillitio;
 - compuestos de cloruro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ, Z = átomo de cloro) tal como cloruro de 6,6-dimetoxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-dietoxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-dipropiloxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-dibutiloxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-dipentiloxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-dihexiloxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-diheptiloxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-dioctiloxihexilmagnesio, cloruro de 6,6-dinoniloxihexilmagnesio, y cloruro de 6,6-dideciloxihexilmagnesio;
 - compuestos de bromuro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ, Z = átomo de bromo) tal como bromuro de 6,6-dimetoxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-dietoxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-dipropiloxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-dibutiloxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-dipentiloxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-dihexiloxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-diheptiloxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-dioctiloxihexilmagnesio, bromuro de 6,6-dinoniloxihexilmagnesio, y bromuro de 6,6-dideciloxihexilmagnesio; y
 - compuestos de yoduro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ, Z = átomo de yodo) tal como yoduro de 6,6-dimetoxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-dietoxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-dipropiloxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-dibutiloxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-dipentiloxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-dihexiloxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-diheptiloxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-dioctiloxihexilmagnesio, yoduro de 6,6-dinoniloxihexilmagnesio y yoduro de 6,6-dideciloxihexilmagnesio.
- Algunos ejemplos específicos del compuesto de bis(6,6-dialcoxihexil)magnesio (15: M = MgZ, Z = grupo 6,6-dialcoxihexilo) incluyen bis(6,6-dimetoxihexil)magnesio, bis(6,6-dietoxihexil)magnesio, bis(6,6-dipropoxihexil)magnesio, bis(6,6-dibutiloxihexil)magnesio, bis(6,6-dipentiloxihexil)magnesio, bis(6,6-dihexiloxihexil)magnesio, bis(6,6-diheptiloxihexil)magnesio, bis(6,6-dioctiloxihexil)magnesio, bis(6,6-dinoniloxihexil)magnesio y bis(6,6-dideciloxihexil)magnesio.
- El reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) es preferentemente un compuesto de haluro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ, Z = átomo de halógeno) tal como un compuesto de cloruro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ, Z = átomo de cloro), desde el punto de vista de una preparación más sencilla.
- El reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) puede utilizarse solo o en una combinación del mismo, si fuera necesario.

El reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) puede estar disponible en el mercado o puede prepararse en el laboratorio.

5 El compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) se describirá a continuación.

En la fórmula general (16), X^1 es como se ha definido para la fórmula general (1) y X^2 es un átomo de halógeno. Específicamente, el átomo de halógeno X^2 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo y, preferentemente, un átomo de bromo o un átomo de yodo desde el punto de vista de la reactividad.

10

Algunos ejemplos específicos del compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) incluyen los siguientes compuestos:

compuestos de 1-cloro-5-halo-1-pentina (16: X^2 = átomo de cloro) tal como 1-cloro-5-cloro-1-pentina, 1-cloro-5-bromo-1-pentina y 1-cloro-5-yodo-1-pentina;

15

compuestos de 1-bromo-5-halo-1-pentina (16: X^2 = átomo de bromo) tal como 1-bromo-5-cloro-1-pentina, 1-bromo-5-bromo-1-pentina y 1-bromo-5-yodo-1-pentina; y

compuestos de 1-yodo-5-halo-1-pentina (16: X^2 = átomo de yodo) tal como 1-yodo-5-cloro-1-pentina, 1-yodo-5-bromo-1-pentina y 1-yodo-5-yodo-1-pentina.

20

El compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) es preferentemente un compuesto de 1-bromo-5-halo-1-pentina (16: X^2 = átomo de bromo) tal como 1-bromo-5-cloro-1-pentina, desde el punto de vista de una preparación más sencilla.

El compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) puede usarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario.

25 El compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) puede estar disponible en el mercado o puede prepararse en el laboratorio.

La reacción de acoplamiento puede realizarse en un disolvente, si fuera necesario. Algunos ejemplos del disolvente incluyen disolventes comunes, por ejemplo, éteres, tales como dietil éter, dibutil éter, 4-metiltetrahidropirano, tetrahidrofurano (THF), 2-metiltetrahidrofurano, ciclopentil metil éter y 1,4-dioxano; hidrocarburos, tales como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y cumeno; disolventes clorados, tales como tricloroetileno, diclorometano y cloroformo; y disolventes polares apróticos, tales como dimetilsulfóxido, γ -butirolactona (GBL), N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida (DMAC) y triamida hexametilfosfórica (HMPA); y nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo. El disolvente es preferentemente tolueno, xileno, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 4-metiltetrahidropirano o acetonitrilo, más preferentemente tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, desde el punto de vista de la reactividad.

35

El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.

40

Una cantidad del disolvente utilizado es preferentemente de 30 a 8000 g, más preferentemente de 50 a 5000 g, por mol del compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) desde el punto de vista de la reactividad.

Segunda etapa

45

La reacción de acoplamiento entre el reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) y el compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador, si fuera necesario.

Algunos ejemplos del catalizador incluyen compuestos de cobre, incluidos haluros cuprosos, tal como cloruro cuproso, bromuro cuproso y yoduro cuproso; y haluros cúpricos, tales como cloruro cúprico, bromuro cúprico y yoduro cúprico; compuestos de hierro, tales como cloruro de hierro(II), cloruro de hierro(III), bromuro de hierro(II), bromuro de hierro(III), yoduro de hierro(II), yoduro de hierro(III) y acetilacetato de hierro(III); compuestos de plata, tales como cloruro de plata, nitrato de plata y acetato de plata; compuestos de titanio, tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio, metóxido de titanio(IV), etóxido de titanio(IV), isopropóxido de titanio(IV) y óxido de titanio(IV); compuestos de paladio(II), tales como diclorobis(trifenilfosfina)paladio y dicloro[1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]paladio; y compuestos de níquel, tales como cloruro de níquel, dicloro[1,2-bis(difenilfosfino)etano]níquel(II) y diclorobis(trifenilfosfina)níquel(II). Cuando el reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) es el reactivo de Grignard, es decir, un compuesto de haluro de 6,6-dialcoxihexilmagnesio (15: M = MgZ), el catalizador es preferentemente un compuesto de cobre, más preferentemente un haluro cúprico, tal como cloruro cúprico, bromuro cúprico o yoduro cúprico, desde el punto de vista de la reactividad y/o la economía.

55

60

El catalizador puede usarse solo o en una combinación del mismo, si fuera necesario. El catalizador puede ser uno disponible en el mercado.

65 Una cantidad del catalizador usado es preferentemente de 0,0003 a 0,500 mol, más preferentemente de 0,003 a 0,200 mol, por mol del compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) desde el punto de vista de la velocidad de reacción y los

tratamientos posteriores.

5 Cuando la reacción de acoplamiento se realiza en presencia de un catalizador, puede utilizarse un cocatalizador, si fuera necesario. Algunos ejemplos del cocatalizador incluyen compuestos de fosfito de trialquilo que tienen de 3 a 9 átomos de carbono, tales como fosfito de trietilo; y compuestos de arilfosfina que tienen de 18 a 44 átomos de carbono, tales como trifenilfosfina, tritolilfosfina y 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (BINAP). Se prefiere el fosfito de trialquilo y particularmente, se prefiere el fosfito de trietilo, desde el punto de vista de la reactividad.

10 El cocatalizador puede usarse solo en una combinación del mismo, si fuera necesario. El cocatalizador puede ser uno disponible en el mercado.

Una cantidad del cocatalizador usado es preferentemente de 0,0001 a 1,00 mol, más preferentemente de 0,001 a 0,300 mol, por mol del compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16).

15 Cuando se usa un reactivo de organolitio en la reacción de acoplamiento, pueden añadirse *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), triamida hexametilfosfórica (HMPA) o *N,N'*-dimetilpropilen urea (DMPU) para mejorar la velocidad de reacción, si fuera necesario.

20 Cuando la reacción de acoplamiento se realiza en presencia de un catalizador, puede añadirse una sal de litio, si fuera necesario. Algunos ejemplos de la sal de litio incluyen haluros de litio, tales como cloruro de litio, bromuro de litio y yoduro de litio; nitrato de litio; y carbonato de litio. Desde el punto de vista de la reactividad, se prefieren los haluros de litio, tales como cloruro de litio y nitrato de litio.

25 La sal de litio puede usarse sola o en una combinación de la misma, si fuera necesario. La sal de litio puede ser una disponible en el mercado.

Una cantidad de la sal de litio utilizada en la reacción de acoplamiento es preferentemente de 0,0001 a 1,00 mol, más preferentemente de 0,001 a 0,300 mol, por mol de compuesto de 1-halo-5-halo-1-pentina (16) desde el punto de vista de la reactividad.

30 La temperatura de reacción en la reacción de acoplamiento varía, dependiendo del reactivo nucleófilo de 6,6-dialcoxihexilo (15) que se vaya a usar y es preferentemente de -78 a 100 °C, más preferentemente, de -25 a 60 °C, desde el punto de vista de la reactividad.

35 El tiempo de reacción en la reacción de acoplamiento varía, en función del disolvente que se va a utilizar y/o la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas desde el punto de vista de la reactividad.

El compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) se describirá a continuación.

40 X^1 , R^1 y R^2 en la fórmula general (17) son como se definen para la fórmula general (1).

Algunos ejemplos específicos del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) incluyen los siguientes compuestos:

45 compuestos de 11-cloro-1,1-dialcoxi-7-undecina (17: X^1 = átomo de cloro) tal como 11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-dietoxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-dipropiloxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-dibutiloxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-dipentiloxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-dihexiloxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-diheptiloxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-dioctiloxi-7-undecina, 11-cloro-1,1-dinoniloxi-7-undecina y 11-cloro-1,1-dideciloxi-7-undecina;

50 compuestos de 11-bromo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17: X^1 = átomo de bromo) tal como 11-bromo-1,1-dimetoxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-dietoxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-dipropiloxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-dibutiloxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-dipentiloxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-dihexiloxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-diheptiloxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-dioctiloxi-7-undecina, 11-bromo-1,1-dinoniloxi-7-undecina y 11-bromo-1,1-dideciloxi-7-undecina; y

55 compuestos de 11-yodo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17: X^1 = átomo de yodo) tal como 11-yodo-1,1-dimetoxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-dietoxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-dipropiloxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-dibutiloxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-dipentiloxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-dihexiloxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-diheptiloxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-dioctiloxi-7-undecina, 11-yodo-1,1-dinoniloxi-7-undecina y 11-yodo-1,1-dideciloxi-7-undecina.

60 Tercera etapa

65 Algunos ejemplos de la reacción de reducción en la que se reduce el triple enlace de carbono-carbono del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17), formándose el compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) es preferentemente (i) una reacción de hidrogenación catalítica, (ii) una reacción de reducción con cinc en un disolvente alcohólico, (iii) reducción mediante hidrogenación con un dialquilborano, seguida de una protonación, (iv) una reacción de reducción utilizando hidróxido de potasio y *N,N*-dimetilformamida (DMF) en presencia de un catalizador de paladio, tal como acetato de paladio, (v) reducción mediante hidrosililación para obtener un silano de vinilo, seguida de una

desililación, (vi) reducción de Birch, (vii) reducción de Birch sin amoniaco, o (viii) reducción de Benkeser. Desde el punto de vista de la selectividad y la productividad, se prefieren (i) la reacción de hidrogenación catalítica, (ii) la reacción de reducción con cinc o (iii) la reducción mediante hidrobioración con un dialquilborano, seguida de protonación, más preferentemente (i) la reacción de hidrogenación catalítica.

5 La reacción de reducción en la que se reduce el triple enlace carbono-carbono del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17), formándose el compuesto de (7E)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-E) se realiza preferentemente mediante (vi) reducción de Birch, (vii) reducción de Birch sin amoniaco, o (viii) reducción de Benkeser, lo más preferentemente (viii) reducción de Benkeser, entre la reducción mediante (i) a (viii), desde el punto de vista de una preparación más sencilla.

(i) Reacción de hidrogenación catalítica

15 La reacción de hidrogenación catalítica se lleva a cabo con gas hidrógeno en presencia de un catalizador metálico.

Algunos ejemplos del catalizador metálico utilizado en la reacción de hidrogenación catalítica incluyen, pero sin limitación, catalizadores de níquel, tal como catalizador de boruro de níquel; nanopartículas de níquel(0) (Francisco Alonso et al, Tetrahedron, 2007, 63, 93-102.), y níquel Urushibara (por ejemplo, U-Ni-A y U-Ni-B); y catalizadores de paladio, tales como catalizador de Lindlar y paladio sobre carbono, Pd/CaCO₃, Pd/BaSO₄, Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂ dopado con Hg, Pd/MCM-41, nanopartículas de Pd en hidrocalcita, aleación de Pd/Zn, y Pd-PEI que es paladio sobre carbono, envenenado con polímero de polietilimina (PEI). Algunos ejemplos del catalizador de boruro de níquel incluyen, pero sin limitación, un catalizador de boruro de níquel P-1 y un catalizador de boruro de níquel P-2 (Thomas J. Caggiano *et al.* Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis: 3694-3699). (en lo sucesivo también denominado "catalizador de Ni P-2"); y níquel dispersado sobre grafito (tal como Ni-Gr1 y Ni-Gr2), un catalizador de Caubere (Nic), y una resina de intercambio de níquel sobre borohidruro (Ni₂B-BER) (Laurence Balas, HAL, 2021; <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00801666>). Desde el punto de vista económico, se prefieren el catalizador de Lindlar y catalizadores de níquel.

30 La cantidad del catalizador metálico varía, dependiendo del catalizador que se vaya a usar, y es preferentemente de 0,01 a 50 g, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad cuando se utiliza un catalizador sólido, tal como el catalizador de Lindlar. Preferentemente, se usa catalizador de Ni P-2 en una cantidad equivalente a 0,0001 a 2,0 mol de un compuesto de níquel, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17).

35 El catalizador sólido puede dispersarse en un disolvente.

Cuando el catalizador metálico tiene una elevada actividad, puede utilizarse un veneno del catalizador, si fuera necesario.

40 Algunos ejemplos del veneno de catalizador incluyen compuestos de amina, tales como piridina, quinolina y etilendiamina; compuestos de fosfina, tales como trifetilfosfina, tritolilfosfina y trietilfosfina; y compuestos de azufre, tales como bencenotiol, sulfuro de difenilo, sulfuro de dimetilo y dimetilsulfóxido.

45 La cantidad del veneno del catalizador varía, dependiendo en gran medida del veneno del catalizador que se vaya a utilizar, y es preferentemente de aproximadamente 0,0001 a 20,0 mol, más preferentemente de 0,001 a 2,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17), desde el punto de vista de la velocidad de reacción y de la selectividad geométrica.

50 Algunos ejemplos del disolvente usado en la reacción de hidrogenación catalítica incluyen hidrocarburos, tales como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y cumeno; nitrilos, tales como acetonitrilo y propionitrilo; ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo y acetato de n-butilo; y alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, 2-propanol, 2-butanol y ciclohexanol.

55 El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.

60 Cuando se utiliza un catalizador de Lindlar, el disolvente es preferentemente un hidrocarburo, tal como hexano, heptano, tolueno o xileno desde el punto de vista de la reactividad. Cuando se usa un catalizador de níquel, el disolvente es preferentemente un alcohol, tal como metanol, etanol, propanol, butanol o 2-propanol desde el punto de vista de la reactividad. Cuando se utiliza un catalizador de paladio, tal como paladio sobre carbono, el disolvente es preferentemente un éster, tal como acetato de metilo o acetato de etilo, desde el punto de vista de la reactividad.

65 La cantidad del disolvente usado varía, dependiendo del catalizador y/o el disolvente que se vaya a utilizar, y es preferentemente de 0 a 1000 g, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

La temperatura de reacción en la reacción de hidrogenación catalítica varía, dependiendo del catalizador y/o el disolvente que se vaya a utilizar, y es preferentemente de 0 a 160 °C, más preferentemente, de 20 a 100 °C, desde el punto de vista de la selectividad geométrica.

- 5 El tiempo de reacción de la reacción de hidrogenación catalítica es preferentemente de 0,5 a 100 horas, desde el punto de vista del rendimiento.

(ii) Reacción de reducción con cinc en un disolvente alcohólico

- 10 La reacción de reducción puede llevarse a cabo usando cinc en un disolvente alcohólico.

El alcohol que se vaya a utilizar como disolvente tiene preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente, de 1 a 5 átomos de carbono. Algunos ejemplos del alcohol que se vaya a utilizar como disolvente incluyen compuestos de alcoholes lineales, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol y decanol; compuestos de alcoholes ramificados, tales como 2-propanol y 2-butanol; y compuestos de alcoholes cíclicos, tales como ciclohexanol. Los compuestos alcohólicos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, y 2-propanol se prefieren desde el punto de vista de la reactividad.

- 15
20 La cantidad del alcohol utilizado es preferentemente de 46 a 1000 g, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

La cantidad de cinc utilizada es preferentemente de 1,0 a 1000 mol, más preferentemente de 1,0 a 200 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

- 25 La reacción de reducción puede requerir un tiempo de reacción prolongado debido a la baja reactividad del cinc y, por tanto, puede utilizarse un activador para el cinc o un cinc activado que se haya preparado previamente, si fuera necesario.

- 30 Algunos ejemplos del activador incluyen 1,2-dibromoetano, cloruro cuproso, bromuro cuproso, yoduro cuproso, bromuro de litio, yodo y clorotrimetilsilano.

El activador puede usarse solo o en una combinación del mismo, si fuera necesario.

- 35 La cantidad del activador utilizada es preferentemente de 0,01 a 10,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

Puede prepararse cinc activado, por ejemplo, tratando cinc metálico con un ácido, tal como ácido clorhídrico, reduciendo el cloruro de cinc con litio metálico en tetrahidrofurano o 2-metiltetrahidrofurano, o haciendo reaccionar el cinc metálico con 1,2-dibromoetano y dibromocuprato de litio en tetrahidrofurano o 2-metiltetrahidrofurano.

- 40 La temperatura de reacción en la reacción de reducción varía, dependiendo del disolvente que se vaya a utilizar y es preferentemente de 20 a 180 °C, desde el punto de vista de la reactividad.

- 45 El tiempo de reacción de la reacción de reducción es preferentemente de 0,5 a 150 horas, desde el punto de vista de la finalización de la reacción.

(iii) Reducción mediante hidrobtoración con un dialquilborano, seguida de una protonación

- 50 En esta reducción, en primer lugar se lleva a cabo una hidrobtoración usando un dialquilborano en un disolvente.

El dialquilborano que se va a utilizar en la hidrobtoración tiene preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono.

- 55 Algunos ejemplos del dialquilborano incluyen dicalohexilborano, diisoamilborano, disiamilborano, 9-borabicyclo[3.3.1]nonano (9-BBN), diisopinocaneilborano, catecolborano y pinacolborano. Desde el punto de vista de la reactividad, se prefieren el dicalohexilborano y el diisoamilborano.

- 60 La cantidad del dialquilborano utilizada es preferentemente de 1,0 a 4,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

Algunos ejemplos del disolvente usado en esta reacción incluyen éteres, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dietil éter, dibutil éter, 4-metiltetrahidropirano, ciclopentil metil éter, 1,4-dioxano y dietilenglicol dimetil éter; e hidrocarburos, tales como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y cumeno. Son más preferidos los éteres, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 4-metiltetrahidropirano y éter dimetílico de dietilenglicol, desde el punto de vista de la reactividad.

- 65

El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.

- 5 La cantidad del disolvente utilizado es preferentemente de 100 a 3000 g, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

La temperatura de reacción en la hidroboración es preferentemente de -20 °C a 50 °C, desde el punto de vista de la selectividad geométrica.

- 10 El tiempo de reacción de la hidroboración varía, dependiendo de la temperatura de reacción y/o de la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas, desde el punto de vista de la reactividad.

Para la reducción, la protonación se lleva a cabo con un ácido en un disolvente después de la hidroboración.

- 15 Algunos ejemplos del ácido utilizado en la protonación después de la hidroboración incluyen ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido pivalico, ácido heptanoico, ácido trifluoroacético, ácido cloroacético, ácido fórmico y ácido oxálico; ácidos sulfónicos, tales como ácido p-toluenosulfónico; un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido fosfórico. Desde el punto de vista de la reactividad, se prefieren los ácidos carboxílicos, tal como el ácido acético y el ácido propiónico.

La cantidad del ácido utilizado es preferentemente de 2,0 a 20,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17), desde el punto de vista de la reactividad.

- 25 El disolvente y la cantidad del mismo utilizada en la protonación pueden ser iguales que en la hidroboración, dado que la protonación puede llevarse a cabo en el sistema de reacción después de la hidroboración.

La temperatura de reacción en la protonación varía, dependiendo del reactivo que se vaya a utilizar, y es preferentemente de 0 °C a 150 °C desde el punto de vista de la velocidad de reacción.

- 30 El tiempo de reacción de la protonación varía, dependiendo de la temperatura de reacción y/o de la escala de producción y es preferentemente de 1 a 70 horas, desde el punto de vista de la reactividad.

- 35 (iv) Reacción de reducción usando hidróxido de potasio y N,N-dimetilformamida (DMF) en presencia de un catalizador de paladio, tal como acetato de paladio

La reacción de reducción se lleva a cabo usando hidróxido de potasio y N,N-dimetilformamida (DMF) en presencia de un catalizador, tal como acetato de paladio, preferentemente a de 100 a 180 °C durante 0,5 a 100 horas.

- 40 (v) Reducción mediante hidrosililación para obtener un vinilsilano, seguida de desililación

La hidrosililación se lleva a cabo usando trialquilsilano y un catalizador metálico, tal como catalizador de Wilkinson o catalizador de Trost.

- 45 La cantidad de catalizador metálico utilizada es preferentemente de 0,0001 a 4,0 mol, más preferentemente de 0,001 a 1,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17), desde el punto de vista de la reactividad.

La hidrosililación se lleva a cabo preferentemente a de 5 a 100 °C durante 0,5 a 100 horas.

- 50 La destilación después de la hidrosililación se lleva a cabo preferentemente, por ejemplo, usando un ácido, tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico y al menos uno seleccionado entre yoduro de hidrógeno, cloruro de acetilo, tetracloruro de titanio y yodo a de 5 °C a 80 °C durante 0,5 a 100 horas.

(vi) Reducción de Birch

- 55 La reducción de Birch se lleva a cabo usando un metal en amoniaco.

La cantidad de amoniaco usada es preferentemente de 1,0 a 10000 mol, más preferentemente de 10 a 3000 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

- 60 Algunos ejemplos del metal incluyen metales alcalinos, tales como potasio, sodio y litio; y metales alcalinotérreos, tales como calcio y magnesio.

- 65 La cantidad del metal usado es preferentemente de 1,0 a 1000 mol, más preferentemente de 1,0 a 100 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

En la reducción de Birch, se incorpora preferentemente una fuente de protones, además del amoniaco.

Algunos ejemplos de la fuente de protones incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol y 2-metil-2-propanol; y tetrahidrofurano (THF) y 2-metiltetrahidrofurano.

5 La fuente de protones puede usarse sola o en una combinación de la misma, si fuera necesario. La fuente de protones puede ser una disponible en el mercado.

10 La cantidad de la fuente de protones utilizada es preferentemente de 1,0 a 10000 mol, más preferentemente de 1,0 a 3000 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

La temperatura de reacción en la reducción de Birch es preferentemente de -78 a 0 °C, más preferentemente de -78 a -33 °C desde el punto de vista de la reactividad.

15 El tiempo de reacción de la reducción de Birch varía, dependiendo de la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas, desde el punto de vista de la reactividad.

(vii) Reducción de Birch sin amoniaco

20 La reducción de Birch sin amoniaco se lleva a cabo usando un metal en un éter corona.

Algunos ejemplos del éter corona incluyen 12-corona-4, 15-corona-5, 18-corona-6, dibenzo-18-corona-6, y diaza-18-corona-6.

25 El éter corona puede usarse solo o en una combinación del mismo, si fuera necesario. El éter corona puede ser uno disponible en el mercado.

La cantidad del éter corona usado es preferentemente de 1,0 a 100,0 mol, más preferentemente de 1,0 a 20,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

30 Algunos ejemplos del metal incluyen metales alcalinos, tales como potasio, sodio y litio; y metales alcalinotérreos, tales como calcio y magnesio.

35 La cantidad del metal usado es preferentemente de 1,0 a 100,0 mol, más preferentemente de 1,0 a 20,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

En la reducción de Birch sin amoniaco, se incorpora preferentemente una fuente de protones, además del éter corona. Algunos ejemplos de la fuente de protones incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol y 2-metil-2-propanol; y tetrahidrofurano (THF) y 2-metiltetrahidrofurano.

40 La fuente de protones puede usarse sola o en una combinación de la misma, si fuera necesario. La fuente de protones puede ser una disponible en el mercado.

45 La cantidad de la fuente de protones utilizada es preferentemente de 1,0 a 100,0 mol, más preferentemente de 1,0 a 20,0 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

La temperatura de reacción en la reducción de Birch sin amoniaco varía, en función del metal y/o el éter corona que se vaya a utilizar y es preferentemente de -78 a 100 °C, más preferentemente de -40 a 40 °C desde el punto de vista de la reactividad.

50 El tiempo de reacción en la reducción de Birch sin amoniaco varía, dependiendo del metal, del éter corona que se vaya a utilizar y/o de la escala de producción, y es preferentemente de 0,1 a 100 horas, más preferentemente de 0,1 a 5 horas, desde el punto de vista de la reactividad.

55 (viii) Reducción de Benkeser

La reducción de Benkeser se lleva a cabo usando un metal en una alquilamina.

60 Algunos ejemplos de la alquilamina incluyen aminas inferiores, tales como metilamina, etilamina, propilamina y 1,3-propanodiamina.

La cantidad de la alquilamina utilizada es preferentemente de 1,0 a 5000 mol, más preferentemente de 1,0 a 1000 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

65 Algunos ejemplos del metal incluyen metales alcalinos, tales como potasio, sodio y litio; y metales alcalinotérreos, tales como calcio y magnesio.

La cantidad del metal usado es preferentemente de 1,0 a 1000 mol, más preferentemente de 1,0 a 100 mol, por mol del compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undecina (17) desde el punto de vista de la reactividad.

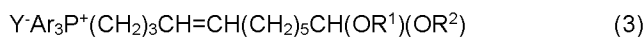
- 5 La temperatura de reacción en la reducción de Benkeser es preferentemente de -78 a 100 °C, más preferentemente de -78 a 60 °C desde el punto de vista de la reactividad.

El tiempo de reacción de la reducción de Benkeser varía, dependiendo de la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas, desde el punto de vista de la reactividad.

- 10 El compuesto de 11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1) es útil para preparar intermedios sintéticos para la preparación del (7E)-7-dodecenal, que es la feromona de *Coniessa ignefusalis*, El (7Z)-7-tetradecenal, que es la feromona de *Spaelotis clandestine*, y el (7Z)-7-hexadecenal, que es la feromona de *Helicoverpa armigera*.

- 15 (A-2). Compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3)

A continuación, se explicará un compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3).



- 20 Y representa un átomo de halógeno como se ha definido para la fórmula general (A). Específicamente, el átomo de halógeno, Y, puede ser un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo. Se prefieren un átomo de bromo y un átomo de yodo, desde el punto de vista de la reactividad.

- 25 R¹ y R² en la fórmula general (3) son como se definen para la fórmula general (1).

Ar en la fórmula general (3) representa, independientemente entre sí, un grupo arilo. El grupo arilo tiene preferentemente de 6 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono, aún más preferentemente de 6 a 7 átomos de carbono. Algunos ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo (grupo Ph), un grupo toliilo, un grupo naftilo y un grupo antracenoilo. El grupo arilo es preferentemente un grupo fenilo, desde el punto de vista de la facilidad de síntesis. Más preferentemente, los tres grupos arilo son un grupo fenilo.

- 30 un grupo toliilo, un grupo naftilo y un grupo antracenoilo. El grupo arilo es preferentemente un grupo fenilo, desde el punto de vista de la facilidad de síntesis. Más preferentemente, los tres grupos arilo son un grupo fenilo.

El compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3) incluye un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio de fórmula general (3-Z) y un compuesto de haluro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio de fórmula general (3-E).

- 35 un compuesto de haluro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio de fórmula general (3-E).

Algunos ejemplos específicos del compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) incluyen los siguientes compuestos:

- 40 compuestos de cloruro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio (3-Z: Y = átomo de cloro, Ar = grupo fenilo) tal como cloruro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dipropiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio y cloruro de (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio;
- 45 compuestos de cloruro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltritolilfosfonio (3-Z: Y = átomo de cloro, Ar = grupo toliilo) tal como cloruro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dipropiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, cloruro de (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniltritolilfosfonio y cloruro de (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniltritolilfosfonio;
- 50 compuestos de bromuro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio (3-Z: Y = átomo de bromo, Ar = grupo fenilo) tal como bromuro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dipropiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio y bromuro de (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniltrifenilfosfonio;
- 55 compuestos de bromuro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltritolilfosfonio (3-Z: Y = átomo de bromo, Ar = grupo toliilo) tal como bromuro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dipropiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniltritolilfosfonio y bromuro de (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniltritolilfosfonio;
- 60 compuestos de bromuro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltritolilfosfonio (3-Z: Y = átomo de bromo, Ar = grupo toliilo) tal como bromuro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dipropiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniltritolilfosfonio y bromuro de (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniltritolilfosfonio;
- 65 compuestos de bromuro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltritolilfosfonio (3-Z: Y = átomo de bromo, Ar = grupo toliilo) tal como bromuro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dipropiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniltritolilfosfonio, bromuro de (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniltritolilfosfonio y bromuro de (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniltritolilfosfonio;

de (4E)-11,11-dideciloxi-4-undecenitritolilfosfonio.

El compuesto de haluro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-E) es preferentemente un compuesto de cloruro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-E: Y = átomo de cloro, Ar = grupo fenilo), un compuesto de bromuro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-E: Y = átomo de bromo, Ar = grupo fenilo) o un compuesto de yoduro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-E: Y = átomo de yodo, Ar = grupo fenilo) desde el punto de vista de una preparación más sencilla.

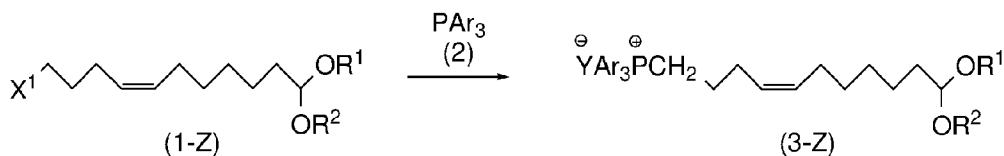
El compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z) puede usarse como un intermedio sintético común en la preparación del (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y la preparación del (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10), como se mencionará más adelante.

Los procesos para preparar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z) y el compuesto de haluro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-E) se describirán en la sección B a continuación.

B. Proceso para la preparación del compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3)

A continuación en el presente documento, el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z) se emplea para describir un proceso para preparar el compuesto de haluro de 11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3). Cuando se usa el compuesto de haluro de (4E)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-E) en lugar del compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z), las reacciones correspondientes se producen de un modo similar para formar el compuesto correspondiente.

El compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z) puede prepararse, por ejemplo, sometiendo el compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) a una reacción de formación de sal de fosfonio con un compuesto de fosfina de la siguiente fórmula general (2), como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química:



Algunos ejemplos del compuesto de fosfina (2) incluyen compuestos de triarilfosfina, tal como trifenilfosfina, tritolilfosfina, trinaftirilfosfina y triantracencilfosfina. Desde el punto de vista de la reactividad, se prefiere la trifenilfosfina.

La cantidad del compuesto de fosfina (2) usada es preferentemente de 0,8 a 5,0 mol, por mol del compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) desde el punto de vista de la reactividad.

Reacción de formación de la sal de fosfonio

Puede incorporarse un haluro en la preparación del compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z), si fuera necesario.

Algunos ejemplos del haluro incluyen yoduros, tal como yoduro de sodio y yoduro de potasio; y bromuros, tales como bromuro de sodio y bromuro de potasio. Se prefieren los yoduros, tales como yoduro de sodio y el yoduro de potasio, desde el punto de vista de la reactividad.

Cuando no se incorpora ningún haluro en la preparación del compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z), Y en la fórmula general (3-Z) es el mismo átomo de halógeno que en X¹ en la fórmula general (1-Z). Cuando se incorpora un yoduro como el haluro en la preparación, Y en la fórmula general (3-Z) es un átomo de yodo o el mismo átomo de halógeno que X¹ en la fórmula general (1-Z) del compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z).

El haluro puede usarse solo o en una combinación del mismo, si fuera necesario. El haluro puede ser uno disponible en el mercado.

La cantidad del haluro usado es preferentemente de 0,1 a 10,0 mol, más preferentemente de 0,8 a 4,0 mol, por mol del compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) desde el punto de vista de la reactividad.

Puede incorporarse una base en la preparación del compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undecenitriarilfosfonio (3-Z), si fuera necesario.

contenido en una mezcla de producto de reacción.

R¹ y R² en la fórmula general (4) son como se definen para la fórmula general (1), y Ar es como se define para la fórmula general (3).

5 Algunos ejemplos específicos del compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) incluyen los siguientes compuestos:

10 compuestos de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio (4: Ar = grupo fenilo) tal como (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-dipropiloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-dipentiloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio, (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio y (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio; y
 15 compuestos de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio (4: Ar = grupo toliilo) tal como (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11 -dipropiloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11-dibutiloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11-dipentiloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11-dihexiloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11-diheptiloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11-dioctiloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio, (4Z)-11,11-dinoniloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio y (4Z)-11,11-dideciloxi-4-undeceniluro de tritolilfosfonio.

El compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) es preferentemente un compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio (4: Ar = grupo fenilo) desde el punto de vista de una preparación más sencilla.

25 Reacción de desprotonación

La mezcla de producto de reacción puede prepararse añadiendo una base en un sistema de reacción después de preparar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarilfosfonio (3-Z) para formar directamente un compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) o purificando un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarilfosfonio (3-Z) y después haciendo reaccionar el producto purificado con una base, formándose un compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4).

35 Algunos ejemplos de la base usada en la mezcla de producto de reacción incluyen alquililitios, tales como n-butillitio y *terc*-butillitio; reactivos organometálicos, tales como cloruro de metilmagnesio, bromuro de metilmagnesio, acetiluro de sodio y acetiluro de potasio; alcóxidos de metal, tal como *terc*-butóxido de potasio, *terc*-butóxido de sodio, metóxido de potasio, metóxido de sodio, etóxido de potasio y etóxido de sodio; y amidas de metal, tal como diisopropilamida de litio y bis(trimetilsilil)amida de litio. La base es preferentemente un alcóxido de metal, más preferentemente *terc*-butóxido de potasio, metóxido de sodio o etóxido de sodio, desde el punto de vista de la reactividad.

40 La cantidad de la base usada es preferentemente de 0,7 a 5,0 mol, por mol del compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) o el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarilfosfonio (3-Z) desde el punto de vista de la reactividad.

45 Puede incorporarse un disolvente en la preparación del compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarilfosfonio (3-Z) y el compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4), si fuera necesario.

50 Algunos ejemplos del disolvente incluyen disolventes de éter, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dietil éter, dibutil éter, 4-metiltetrahidropirano, ciclopentil metil éter y 1,4-dioxano; disolventes de hidrocarburos, tales como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y cumeno; y disolventes polares, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, γ -butirolactona, acetonitrilo, diclorometano y cloroformo. Desde el punto de vista de la reactividad, se prefieren disolventes de éter, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano y 4-metiltetrahidropirano; y disolventes polares, tales como acetonitrilo, N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida.

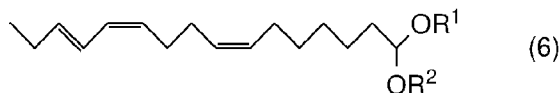
El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.

60 La cantidad del disolvente usado es preferentemente de 50 a 7000 g, por mol del compuesto de (7Z)-11-halo-1,1-dialcoxi-7-undeceno (1-Z) o el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarilfosfonio (3-Z) desde el punto de vista de la reactividad.

65 La temperatura de reacción en la preparación de la mezcla de producto de reacción varía, dependiendo del disolvente y/o la base que se vayan a utilizar, y es preferentemente de -78 a 70 °C. Por ejemplo, cuando se utiliza como base un alcóxido de metal, una temperatura óptima de -78 a 25 °C.

El tiempo de reacción en la preparación de la mezcla de producto de reacción varía, dependiendo del disolvente que se vaya a utilizar y/o de la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas.

5 A continuación, se describirá el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6).



R¹ y R² en la fórmula general (6) son como se definen para la fórmula general (1).

10 Algunos ejemplos específicos del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) incluyen los siguientes compuestos:

15 (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-dietoxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-dipropiloxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-dibutiloxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-dipentiloxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-dihexiloxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-diheptiloxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-dioctiloxi-3,5,9-hexadecatrieno, (3E,5Z,9Z)-16,16-dinoniloxi-3,5,9-hexadecatrieno y (3E,5Z,9Z)-16,16-dideciloxi-3,5,9-hexadecatrieno.

20 El compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) es preferentemente (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno o (3E,5Z,9Z)-16,16-dietoxi-3,5,9-hexadecatrieno desde el punto de vista de la economía.

Reacción de Wittig

25 La cantidad del compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) usado es preferentemente de 1,0 a 4,0 mol, más preferentemente de 1,0 a 2,0 mol, por mol de (2E)-2-pental (5) desde el punto de vista de la reactividad.

30 El compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) puede usarse solo o en una combinación del mismo, si fuera necesario.

El (2E)-2-pental (5) puede estar disponible en el mercado o puede prepararse en el laboratorio, por ejemplo, oxidando (2E)-2-penten-1-ol o hidrolizando (2E)-1,1-dialcoxi-2-penteno.

35 En la reacción de Wittig puede usarse un disolvente, si fuera necesario.

40 Algunos ejemplos del disolvente incluyen disolventes de éter, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dietil éter, dibutil éter, 4-metiltetrahidropirano, ciclopentil metil éter y 1,4-dioxano; disolventes de hidrocarburos, tales como hexano, heptano, benceno, tolueno, xileno y cumeno; y disolventes polares, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, γ -butirolactona, acetonitrilo, diclorometano y cloroformo. Desde el punto de vista de la reactividad, se prefieren disolventes de éter, tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano y 4-metiltetrahidropirano; y disolventes polares, tales como acetonitrilo, N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida.

45 El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.

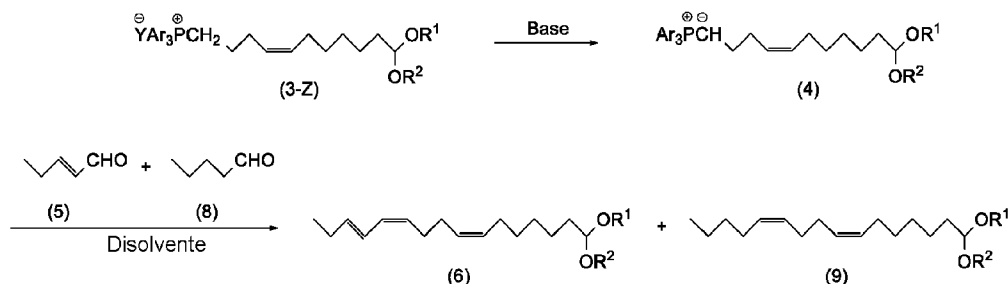
La cantidad del disolvente usado es preferentemente de 50 a 7000 g, por mol de (2E)-2-pental (5) desde el punto de vista de la reactividad.

50 La temperatura de reacción en la reacción de Wittig varía, dependiendo del disolvente que se vaya a utilizar y es preferentemente de -78 a 80 °C. La reacción de Wittig se lleva a cabo más preferentemente a de -78 a 30 °C para que sea selectiva para el isómero Z. La reacción de Wittig puede llevarse a cabo a de -78 a -40 °C y después se somete el intermedio sintético a un procedimiento de Schlosser modificado mediante tratamiento con una base fuerte, tal como fenilitio, de forma que se logre selectividad para el isómero E. Puede hacerse que la reacción de Wittig sea selectiva para el isómero E añadiendo un haluro de litio en condiciones típicas de reacción de Wittig.

55 El tiempo de reacción de la reacción de Wittig varía, dependiendo de la escala de producción, y preferentemente es de 0,5 a 100 horas.

60 (C-2). A continuación, se describen un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) y un proceso para preparar el mismo.

El compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) puede prepararse de acuerdo con las siguientes fórmulas de reacción química. En primer lugar, se somete un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltrialfosfonio (3-Z) a una reacción de desprotonación en presencia duna base, obteniéndose una mezcla de producto de reacción. Se estima que la mezcla de producto de reacción obtenida de la reacción de desprotonación contiene un compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) como producto de reacción (se considera que el producto de reacción es un compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) en la descripción a continuación). A continuación, se somete la mezcla de producto de reacción a condiciones de reacción de Witting, por ejemplo, *in situ*, con (2E)-2-pental (5) y pentanal (8), formándose una mezcla que contiene un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).



El compuesto de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniluro de triarilfosfonio (4) contenido en la mezcla de producto de reacción y un proceso para preparar el mismo son como se mencionan en la sección (C-1).

El compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) preparado a partir de (2E)-2-pental (5) y la mezcla de producto de reacción y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) preparado a partir de pentanal (8) y la mezcla de producto de reacción son como se mencionan en la sección (C-1) y la sección (C-2).

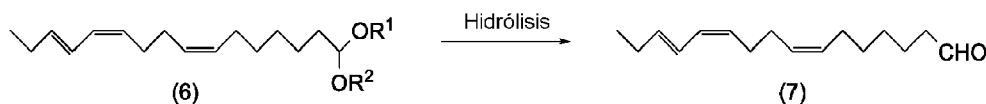
En la preparación de una mezcla que contiene un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), puede ajustarse la proporción del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) al compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) ajustando la proporción de (2E)-2-pental (5) a pentanal (8).

Pueden usarse (2E)-2-pental (5) y pentanal (8) como una mezcla de los mismos o pueden añadirse por separado.

D. (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) y procesos para preparar los mismos

(D-1). El (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y un proceso para preparar el mismo se describirán a continuación.

El (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal, que es una feromona del minador de la hoja de los cítricos, puede prepararse sometiendo un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) a una reacción de hidrólisis, tal como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química.



El compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y un proceso para preparar el mismo son como se mencionan en la sección (C-1).

Reacción de hidrólisis

En la reacción de hidrólisis, el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) puede ser de una especie o de varias especies, si fuera necesario.

La reacción de hidrólisis puede llevarse a cabo, por ejemplo, con un ácido y agua.

Algunos ejemplos del ácido incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico y ácido bromhídrico; ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido trifluoroacético, ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, yodotrimetilsilano y tetracloruro de titanio. El ácido acético, el ácido fórmico y el ácido oxálico se prefieren desde el punto de vista de la reactividad.

El ácido puede usarse solo o en una combinación del mismo, si fuera necesario. El ácido puede ser uno disponible en

el mercado.

La cantidad del ácido usado es preferentemente de 0,01 a 10,0 mol, por mol del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6).

La cantidad de agua usada es preferentemente de 18 a 7000 g, más preferentemente de 18 a 3000 g, por mol del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) desde el punto de vista de la reactividad.

En la reacción de hidrólisis, puede incorporarse además un disolvente, si fuera necesario, además del ácido o el agua.

Algunos ejemplos del disolvente incluyen disolventes de hidrocarburos, tales como tolueno, xileno, hexano, heptano, benceno y cumeno; disolventes de éter tales como tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, dietil éter, dibutil éter, 4-metiltetrahidropirano, ciclopentil metil éter y 1,4-dioxano; disolventes polares, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetona, γ -butirolactona, diclorometano y cloroformo; y disolventes alcohólicos, tales como metanol y etanol.

El disolvente puede utilizarse solo o en una combinación de los mismos, si fuera necesario. El disolvente puede ser uno disponible en el mercado.

El disolvente óptimo depende del ácido que se vaya a utilizar. Por ejemplo, cuando se utiliza ácido oxálico como ácido, desde el punto de vista de la reactividad, se prefieren tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, acetona y γ -butirolactona.

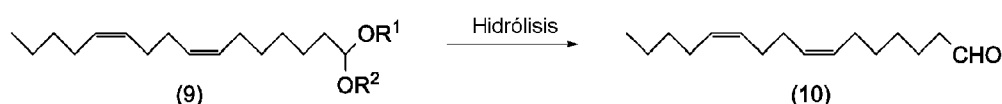
La cantidad del disolvente usado es preferentemente de 0 a 7000 g, más preferentemente de 18 a 3000 g, por mol del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) o el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) o la mezcla (véase la mezcla (12) descrita en el ejemplo 8) hasta un total de 1 mol del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) desde el punto de vista de la reactividad.

La temperatura de reacción en la reacción de hidrólisis varía, dependiendo del ácido y/o el disolvente que se vaya a utilizar, y es preferentemente de 5 a 180 °C desde el punto de vista de la reactividad.

El tiempo de reacción en la reacción de hidrólisis varía, dependiendo del ácido y/o del disolvente que se vaya a utilizar, y/o de la escala de producción, y es preferentemente de 0,5 a 100 horas desde el punto de vista de la reactividad.

(D-2). A continuación, se describirán el (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) y un proceso para preparar el mismo.

El (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10), que es una feromona del minador de la hoja de los cítricos, puede prepararse sometiendo el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) a una reacción de hidrólisis, tal como se muestra en la siguiente fórmula de reacción química.



El compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) y un proceso para preparar el mismo son como se mencionan en la sección (C-2).

Reacción de hidrólisis

En la reacción de hidrólisis, el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) puede ser de una especie o de varias especies, si fuera necesario.

La reacción de hidrólisis puede llevarse a cabo, por ejemplo, con un ácido y agua.

El ácido es como se menciona en la sección (D-1).

La cantidad del ácido usado es preferentemente de 0,01 a 10,0 mol, por mol del compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

La cantidad de agua usada es preferentemente de 18 a 7000 g, más preferentemente de 18 a 3000 g, por mol del compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) desde el punto de vista de la reactividad.

En la reacción de hidrólisis, puede incorporarse además un disolvente, si fuera necesario, además del ácido o el agua.

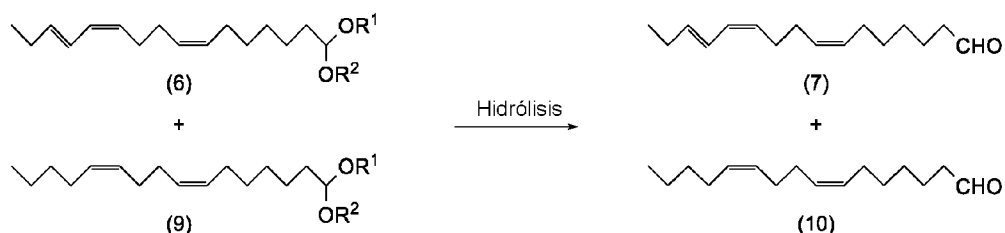
El disolvente es como se menciona en la sección (D-1).

La cantidad del disolvente usado es preferentemente de 0 a 7000 g, más preferentemente de 18 a 3000 g, por mol del compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) desde el punto de vista de la reactividad.

5 Otras condiciones de la reacción de hidrólisis son como se mencionan en la sección (D-1).

(D-3). A continuación se describirá un proceso para preparar una mezcla que contiene (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).

10 Se somete una mezcla que contiene un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) a una reacción de hidrólisis, formándose (D-3) una mezcla que contiene (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).



15 El proceso para preparar una mezcla que contiene un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) es como se menciona en la sección (C-3).

20 En la preparación de una mezcla que contiene un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), la proporción del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) al compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) puede ajustarse en función de la proporción de compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) al compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) en la mezcla que contiene el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9). Por tanto, por ejemplo, una
25 mezcla que contiene (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) en una proporción de 3:1, que es una composición de feromona del minador de la hoja de los cítricos, puede prepararse de una sola vez.

30 Reacción de hidrólisis

La reacción de hidrólisis puede llevarse a cabo, por ejemplo, con un ácido y agua.

El ácido es como se menciona en la sección (D-1).

35 La cantidad del ácido usado es preferentemente de 0,01 a 10,0 mol, para un total de 1 mol del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

40 La cantidad de agua usada es preferentemente de 18 a 7000 g, más preferentemente de 18 a 3000 g, para un total de 1 mol del compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) desde el punto de vista de la reactividad.

En la reacción de hidrólisis, puede incorporarse además un disolvente, si fuera necesario, además del ácido o el agua.

El disolvente es como se menciona en la sección (D-1).

45 La cantidad del disolvente usado es preferentemente de 0 a 7000 g, más preferentemente de 18 a 3000 g, para un total de 1 mol del compuesto de ((3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) desde el punto de vista de la reactividad.

50 Otras condiciones de la reacción de hidrólisis son como se mencionan en la sección (D-1).

Ejemplos

55 La presente invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos. Debe entenderse que la presente invención no está limitada a o por los ejemplos.

El término "pureza" usado en el presente documento significa un porcentaje de área en la cromatografía de gases (CG), salvo que se indique lo contrario. La expresión "relación de producción" significa una relación de porcentajes de área en GC. El término "rendimiento" se calcula a partir de los porcentajes de área determinados por GC.

En los ejemplos, el seguimiento de las reacciones y el cálculo de los rendimientos se llevaron a cabo en las siguientes condiciones de CG.

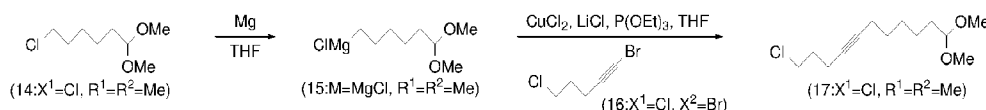
- 5 Condiciones de CG: CG: Cromatógrafo de gases capilar GC-2014 (Shimadzu Corporation); columna: DB-WAX (DB-5), 0,25 μm \times 0,25 mm ϕ \times 30 m, gas portador: He (1,55 ml/min), detector: FID; temperatura de la columna: 150 $^{\circ}\text{C}$, aumentada en 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta 230 $^{\circ}\text{C}$.

- 10 El rendimiento se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación teniendo en cuenta las purezas (% GC) de un material de partida y un producto.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left[\frac{\text{masa de producto obtenida en la reacción} \times \% \text{ GC}}{\text{masa molecular del producto}} \right] \div \left[\frac{\text{masa del material de partida} \times \% \text{ GC}}{\text{masa molecular del material de partida}} \right] \times 100$$

- 15 THF representa tetrahidrofurano, P-2 Ni representa boruro de níquel de tipo P-2, EDA representa etilendiamina, Me representa un grupo metilo, Et representa un grupo etilo, ^tBu representa un grupo *tert*-butilo, y Ph representa un grupo fenilo.

- 20 Ejemplo 1: Preparación de (7Z)-11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me)



- 25 Se colocaron magnesio (51,64 g, 2,13 átomo-gramos) y tetrahidrofurano (607,20 g) en un reactor a temperatura ambiente y se agitaron a entre 60 y 65 $^{\circ}\text{C}$ durante 31 minutos. Después de finalizar la agitación, se añadió 6-cloro-1,1-dimetoxihexano (14: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) (367,17 g, 2,02 mol, pureza del 99,59 %) gota a gota a de 60 a 75 $^{\circ}\text{C}$. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 75 a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para preparar el cloruro de 6,6-dimetoxihexilmagnesio (15: M = MgCl, R¹ = R² = Me).

- 30 Posteriormente, se añadieron cloruro cúprico (3,24 g, 0,024 mol), cloruro de litio (2,04 g, 0,048 mol), fosfito de trietilo (16,11 g, 0,097 mol), tetrahidrofurano (306,53 g), y 1-bromo-5-cloro-1-pentina (16: X¹ = Cl, X² = Br) (340,14 g, 1,86 mol, pureza del 99,34 %) en otro reactor y se añadió gota a gota cloruro de 6,6-dimetoxihexilmagnesio (15: M = MgCl, R¹ = R² = Me) preparados anteriormente a de 15 a 30 $^{\circ}\text{C}$. Una vez finalizada la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 25 a 35 $^{\circ}\text{C}$ durante 1,5 horas. A continuación, se añadió a la mezcla de reacción una solución acuosa de ácido acético (preparada a partir de ácido acético (253,00 g) y agua (759,00 g)), seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa. La fase orgánica resultante se lavó con una solución acuosa (520,00 g) de hidróxido de sodio (3,25 mol) y después se concentró a presión reducida. El concentrado se sometió a destilación a presión reducida, obteniéndose (7Z)-11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) (425,97 g, 1,64 mol, pureza del 95,12 %, p.e. = 123,0 a 131,1 $^{\circ}\text{C}/0,40$ kPa (3,0 mmHg)) con un rendimiento del 88,18 %.

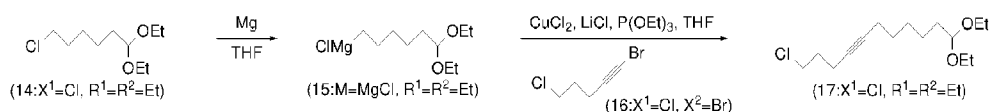
- 40 A continuación se muestran los datos espectrales de la (7Z)-11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) que se preparó de este modo.

- 45 Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,30-1,42 (4H, m), 1,47 (2H, tipo quint, J = 7,3 Hz), 1,59 (2H, dt, J = 9,2 Hz, 5,7 Hz), 1,91 (2H, tt, J = 6,5 Hz, 6,5 Hz), 2,13 (2H, tt, J = 7,3 Hz, 2,3 Hz), 2,32 (2H, tt, J = 6,9 Hz, 2,3 Hz), 3,30 (6H, s), 3,63 (2H, t, J = 6,5 Hz), 4,34 (1H, t, J = 6,1 Hz); RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ = 16,16, 18,58, 24,10, 28,62, 28,88, 31,74, 32,37, 43,75, 52,60, 78,10, 81,19, 104,45.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): m/z 245 (M⁺-1), 215, 185, 137, 119, 105, 91, 75.

- 50 Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): $\nu_{\text{máx}}$ = 2938, 2860, 1457, 1437, 1386, 1291, 1192, 1127, 1076, 1053, 969, 910, 652.

- Ejemplo 2: Preparación de (7Z)-11-cloro-1,1-dietoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et)



- 55 Se colocaron magnesio (89,30 g, 3,67 átomo-gramos) y tetrahidrofurano (1050,00 g) en un reactor a temperatura ambiente y se agitaron a entre 60 y 65 $^{\circ}\text{C}$ durante 17 minutos. Después de finalizar la agitación, se añadió 6-cloro-1,1-dietoxihexano (14: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et) (744,93 g, 3,50 mol, pureza del 98,08 %) gota a gota a de 60 a 75 $^{\circ}\text{C}$. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 75 a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para preparar el cloruro de

60

6,6-dietoxihexilmagnesio (15: M = MgCl, R¹ = R² = Et).

Posteriormente, se añadieron cloruro cúprico (5,60 g, 0,042 mol), cloruro de litio (3,54 g, 0,084 mol), fosfito de trietilo (27,86 g, 0,17 mol), tetrahidrofurano (530,08 g), y 1-bromo-5-cloro-1-pentina (16: X¹ = Cl, X² = Br) (584,30 g, 3,22 mol, pureza del 100 %) en otro reactor y se añadió gota a gota cloruro de 6,6-dietoxihexilmagnesio (15: M = MgCl, R¹ = R² = Et) preparados anteriormente a de 15 a 30 °C. Una vez finalizada la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 25 a 35 °C durante 1,5 horas. A continuación, se añadió a la mezcla de reacción una solución acuosa de ácido acético (preparada a partir de ácido acético (437,50 g) y agua (1312,50 g)), seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa. La fase orgánica resultante se lavó con una solución acuosa (900,00 g) de hidróxido de sodio (5,63 mol) y se concentró a presión reducida. El concentrado se sometió a destilación a presión reducida, obteniéndose (7Z)-11-cloro-1,1-dietoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et) (798,79 g, 2,71 mol, pureza del 93,24 %, p.e. = 148,1 a 154,2 °C/0,40 kPa (3,0 mmHg)) con un rendimiento del 84,25 %.

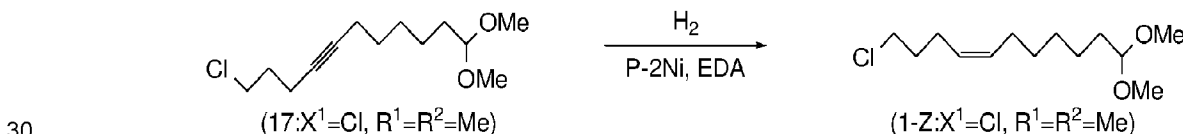
A continuación se muestran los datos espectrales de la (7Z)-11-cloro-1,1-dietoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,19 (6H, t, J = 7,3 Hz), 1,29-1,42 (2H, m), 1,47 (2H, tipo quint, J = 7,3 Hz), 1,60 (2H, dt, J = 9,2 Hz, 5,8 Hz), 1,91 (2H, tt, J = 6,5 Hz), 2,13 (2H, tt, J = 6,5 Hz), 2,13 (2H, tt, J = 7,3 Hz, 2,3 Hz), 2,32 (2H, tt, J = 6,9 Hz, 2,3 Hz), 3,47 (2H, tt, J = 8,2 Hz, 6,9 Hz), 3,59-3,66 (4H, m), 4,46 (1H, t, J = 5,8 Hz); RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ = 15,32, 16,16, 18,58, 24,25, 28,64, 28,90, 31,72, 33,47, 43,76, 60,84, 78,05, 81,23, 102,82.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): m/z 273 (M⁺-1), 229, 183, 165, 151, 137, 123, 103, 57.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): vmáx = 2974, 2932, 2862, 1442, 1374, 1345, 1291, 1128, 1061, 1001, 653.

Ejemplo 3: Preparación de 11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me)



(7Z)-11-cloro-1,1-metoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) obtenida en el ejemplo 1 (788,66 g, 3,04 mol, pureza del 95,12 %), catalizador de P-2 Ni (381,12 g, 0,096 mol de Ni), y EDA (8,32 g) se colocaron en un reactor a temperatura ambiente, a lo que se alimentó hidrógeno gaseoso, con agitación a de 45 a 55 °C durante 11,5 horas. Se confirmó mediante CG que la conversión era del 100 %, y después se añadió agua (132,98 g) a la mezcla de reacción, seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. La fase orgánica resultante se concentró a presión reducida. El concentrado se sometió a destilación a presión reducida, obteniéndose 11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) (785,92 g, 2,88 mol, pureza del 91,17 %, p.e. = 123,1 a 142,1 °C/0,40 kPa (3,0 mmHg)) con un rendimiento del 94,74 %.

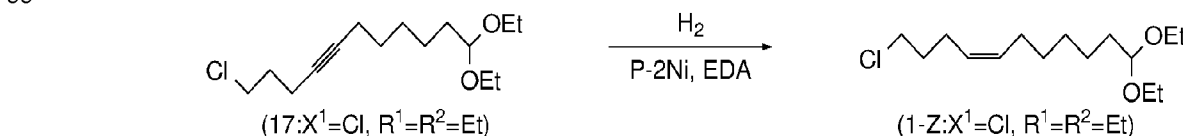
A continuación se muestran los datos espectrales del 11-cloro-1,1-dimetoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,24-1,39 (6H, m), 1,55-1,61 (2H, m), 1,81 (2H, dt, J = 6,9 Hz, 6,9 Hz), 2,04 (2H, tipo c, J = 6,9 Hz), 2,18 (2H, dt, J = 7,3 Hz, 7,3 Hz), 3,30 (6H, s), 3,52 (2H, t, J = 6,5 Hz), 4,35 (1H, t, J = 5,7 Hz), 5,30 (1H, dtt, J = 10,7 Hz, 7,3 Hz, 1,5 Hz), 5,42 (1H, dtt, J = 10,7 Hz, 7,3 Hz, 1,5 Hz); RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ = 24,33, 24,44, 27,08, 29,06, 29,54, 32,41, 32,43, 44,46, 52,55, 104,47, 127,63, 131,45.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): m/z 247 (M⁺-1), 217, 184, 158, 134, 121, 97, 75, 55, 41.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): vmáx = 2932, 2857, 1457, 1444, 1127, 1074, 1055, 965, 912, 726, 653.

Ejemplo 4: Preparación de 11-cloro-1,1-dietoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et)



(7Z)-11-cloro-1,1-etoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et) obtenida en el ejemplo 2 (798,79 g, 2,71 mol, pureza del

93,24 %) y catalizador de P-2 Ni (339,53 g, 0,10 mol de Ni), y EDA (7,43 g) se colocaron en un reactor a temperatura ambiente, a lo que se alimentó hidrógeno gaseoso, con agitación a de 45 a 55 °C durante 10 horas. Se confirmó mediante CG que la conversión era del 100 %, y después se añadió agua (118,46 g) a la mezcla de reacción, seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. La fase orgánica resultante se concentró a presión reducida. El concentrado se sometió a destilación a presión reducida, obteniéndose 11-cloro-1,1-dietoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et) (781,02 g, 2,49 mol, pureza del 88,26 %, p.e. = 150,0 a 165,0 °C/0,40 kPa (3,0 mmHg)) con un rendimiento del 91,79 %. El producto contenía, como impureza, 1-etoxi-11-cloro-1,7-undecadieno (0,061 mol, contenido del 1,8 %) que resultaba de la eliminación del etanol del resto etoxi de (7Z)-11-cloro-1,1-etoxi-7-undecina (17: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et) durante la destilación.

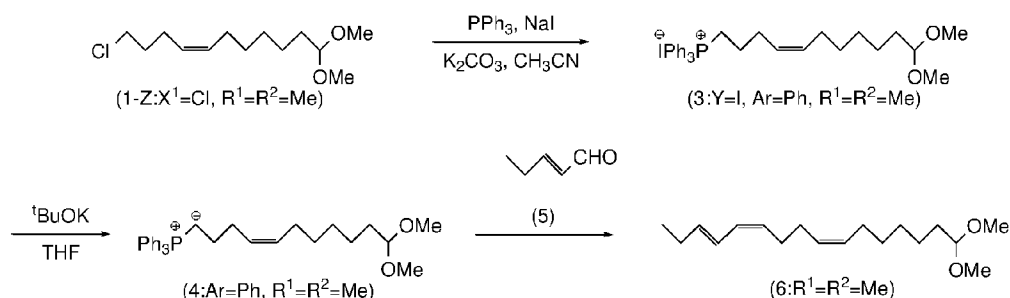
A continuación se muestran los datos espectrales del 11-cloro-1,1-dietoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Et) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,19 (6H, t, J = 6,9 Hz), 1,26-1,39 (6H, m), 1,56-1,64 (2H, m), 1,81 (2H, tt, J = 6,9 Hz, 6,9 Hz), 2,03 (2H, tipo c, J = 6,9 Hz), 2,18 (2H, dt, J = 7,1 Hz, 7,1 Hz), 3,48 (2H, dt, J = 9,4 Hz, 7,3 Hz), 3,52 (2H, t, J = 6,9 Hz), 3,62 (2H, dc, J = 9,4 Hz, 7,3 Hz), 4,46 (1H, t, J = 5,7 Hz), 5,29 (1H, dtt, J = 10,7 Hz, 7,3 Hz, 1,5 Hz), 5,41 (1H, dtt, J = 10,7 Hz, 7,3 Hz, 1,5 Hz); RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ = 15,32, 24,31, 24,59, 27,10, 29,07, 29,55, 32,42, 33,51, 44,46, 60,78, 102,86, 127,58, 131,49.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): m/z 275 (M⁺-1), 231, 185, 148, 103, 85, 57, 41.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): vmáx = 2975, 2930, 2858, 1444, 1373, 1344, 1128, 1062, 1001, 727, 653.

Ejemplo 5: Preparación de (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: R¹ = R² = Me)



11-Cloro-1,1-dimetoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) que se obtuvo en el ejemplo 3 (261,97 g, 0,96 mol, pureza del 91,17 %), trifetilfosfina (2: Ar = Ph) (252,40 g, 0,96 mol), yoduro de sodio (155,89 g, 1,04 mol), carbonato de potasio (7,74 g, 0,056 mol), y acetonitrilo (360,00 g) se colocaron en un reactor a temperatura ambiente y se agitaron a de 75 a 85 °C durante 16 horas para preparar yoduro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undecenil trifetilfosfonio (3: Y = I, Ar = Ph, R¹ = R² = Me).

A continuación, se añadió tetrahidrofurano (640,00 g) gota a gota al reactor a de 30 a 40 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla de reacción se enfrió a de 0 a -15 °C. Posteriormente, se añadió *tert*-butóxido de potasio (103,23 g, 0,92 mol), y a continuación, se agitó la mezcla durante 1 hora, obteniéndose una mezcla de producto de reacción. Se estimó que la mezcla de producto de reacción contenía (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniluro de trifetilfosfonio (4: Ar = Ph, R¹ = R² = Me) como un producto de reacción.

A continuación, se añadió gota a gota (2E)-2-pentenal (5) (68,09 g, 0,80 mol, pureza del 98,84 %, 2E:2Z = 98,7:1,3) al reactor a de -70 a -60 °C. Una vez finalizada la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 20 a 30 °C durante 12 horas. Posteriormente, se añadió a la mezcla de reacción salmuera (preparada a partir de cloruro de sodio (121,26 g) y agua (1212,40 g)), seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida, obteniéndose un producto en bruto, (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: R¹ = R² = Me) (228,31 g, 0,77 mol, pureza del 94,02 %, 3E5Z9Z : 3E5E9Z = 92,2:7,8) con un rendimiento en bruto del 95,68 %.

A continuación se muestran los datos espectrales del yoduro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undecenil trifetilfosfonio (3: Y = I, Ar = Ph, R¹ = R² = Me) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,22-1,34 (6H, m), 1,45-1,54 (2H, m), 1,64 (2H, tipo sext, J = 7,6 Hz), 1,99 (2H, dt, J = 6,9 Hz, 6,9 Hz), 2,24 (2H, dt, J = 7,3 Hz, 7,3 Hz), 3,23 (6H, s), 3,20-3,28 (2H, m), 4,29 (1H, t, J = 5,7 Hz), 5,31 (1H, dtt, J = 10,7 Hz, 7,3 Hz, 1,5 Hz), 5,45 (1H, dtt, J = 10,7 Hz, 7,3 Hz, 1,2 Hz), 7,68-7,75 (12H, m), 7,83-7,89 (3H, m); RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ = 0,80, 0,76, 1,13, 1,30, 1,47, 1,63, 1,80, 105,42, 118,87, 119,56, 131,12, 131,22, 134,54, 134,62, 136,00, 136,03.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): $\nu_{\text{máx}} = 2930, 2856, 1438, 1161, 1113, 1055, 996, 736, 723, 691, 531, 509$.

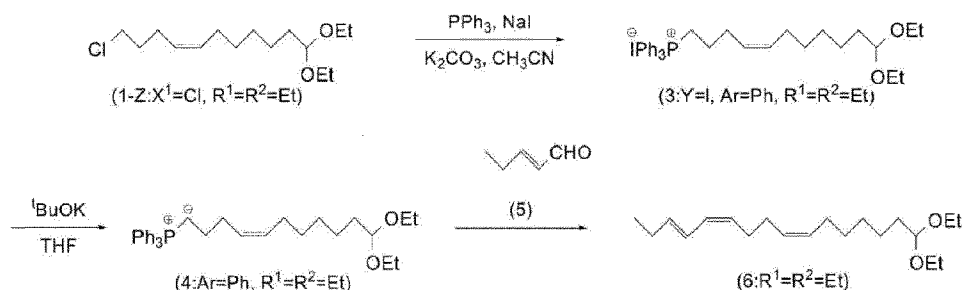
- 5 A continuación se muestran los datos espectrales de (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: $R^1 = R^2 = \text{Me}$) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,01$ (3H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,24-1,39 (6H, m), 1,55-1,61 (2H, m), 2,03 (2H, tipo c, $J = 6,9$ Hz), 2,12 (4H, tipo quint, $J = 7,3$ Hz), 2,21 (2H, dt, $J = 7,7$ Hz, 7,7 Hz), 3,30 (6H, s), 4,35 (1H, t, $J = 5,7$ Hz), 5,30 (1H, dt, $J = 10,7$ Hz, 7,3 Hz), 5,33-5,41 (2H, m), 5,70 (1H, dt, $J = 14,9$ Hz, 6,5 Hz), 5,96 (1H, dd, $J = 11,1$ Hz, 11,1 Hz), 6,29 (1H, dddt, $J = 14,9$ Hz, 11,1 Hz, 1,5 Hz, 1,5 Hz); RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,59, 24,47, 25,85, 27,14, 27,32, 27,80, 29,10, 29,59, 32,42, 52,53, 104,47, 124,59, 128,93, 129,02, 129,22, 130,33, 136,38$.

- 15 Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): m/z 280 (M^+-1), 248, 217, 166, 121, 94, 75.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): $\nu_{\text{máx}} = 2932, 2856, 1460, 1385, 1127, 1077, 1056, 982, 947, 737$.

- 20 Ejemplo 6: Preparación de (3E,5Z,9Z)-16,16-dietoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: $R^1 = R^2 = \text{Et}$)



- 25 11-Cloro-1,1-dietoxi-7-undeceno (1-Z: $X^1 = \text{Cl}$, $R^1 = R^2 = \text{Et}$) (436,61 g, 1,39 mol, pureza del 88,26 %) que contenía 1-etoxi-11-cloro-1,7-undecadieno (0,034 mol, contenido del 1,8 %) obtenido en el ejemplo 4, trifetilfosfina (2: $\text{Ar} = \text{Ph}$) (374,92 g, 1,46 mol), yoduro de sodio (232,33 g, 1,55 mol), carbonato de potasio (12,00 g, 0,087 mol), y acetonitrilo (558,00 g) se colocaron en un reactor a temperatura ambiente y se agitaron a de 75 a 85 °C durante 15,5 horas para preparar yoduro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio (3: $\text{Y} = \text{I}$; $\text{Ar} = \text{Ph}$, $R^1 = R^2 = \text{Et}$).

- 30 A continuación, se añadió tetrahidrofurano (992,00 g) gota a gota al reactor a de 30 a 40 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla de reacción se enfrió a de 5 a -10 °C. Posteriormente, se añadió *tert*-butóxido de potasio (153,05 g, 1,36 mol), y a continuación, se agitó la mezcla de reacción durante 1 hora, obteniéndose una mezcla de producto de reacción. Se estimó que la mezcla de producto de reacción contenía (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniluro de trifetilfosfonio (4: $\text{Ar} = \text{Ph}$, $R^1 = R^2 = \text{Et}$) como un producto de reacción.

- 35 A continuación, (2E)-2-pentenal (5) (106,27 g, 1,24 mol, pureza del 98,15 %, 2E : 2Z = 98,7:1,3) se añadió gota a gota al reactor a de -10 a 5 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 15 a 25 °C durante 2 horas. Posteriormente, se añadió a la mezcla de reacción salmuera (preparada a partir de cloruro de sodio (187,95 g) y agua (1879,22 g)), seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida, obteniéndose un producto en bruto, (3E,5Z,9Z)-16,16-dietoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: $R^1 = R^2 = \text{Et}$) (375,58 g, 0,91 mol, pureza del 74,36 %, 3E5Z9Z : 3E5E9Z = 87,4:12,6) con un rendimiento en bruto del 73,01 %. El producto en bruto contenía, como impureza, (7Z,11Z,13E)-1-etoxi-1,7,11,13-hexadecatetraeno (0,037 mol, contenido del 2,6 %) derivado del 1-etoxi-11-cloro-1,7-undecadieno.

- 45 A continuación se muestran los datos espectrales del yoduro de (4Z)-11,11-dietoxi-4-undeceniltrifenilfosfonio (3: $\text{Y} = \text{I}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$, $R^1 = R^2 = \text{Et}$) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,11$ (6H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,21-1,36 (6H, m), 1,48 (2H, dt, $J = 8,8$ Hz, 5,7 Hz), 1,65 (2H, tipo sext, $J = 7,7$ Hz), 1,99 (2H, dt, $J = 7,3$ Hz, 7,3 Hz), 2,24 (2H, dt, $J = 7,3$ Hz, 7,3 Hz), 3,20-3,28 (2H, m), 3,42 (2H, dc, $J = 7,3$ Hz, 9,6 Hz), 3,57 (2H, dc, $J = 6,9$ Hz, 9,6 Hz), 4,41 (1H, t, $J = 5,8$ Hz), 5,31 (1H, dtt, $J = 10,7$ Hz, 7,3 Hz, 1,5 Hz), 5,45 (1H, dtt, $J = 11,1$ Hz, 7,3 Hz, 1,5 Hz), 7,68-7,75 (12H, m), 7,83-7,88 (3H, m); RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,80, 0,97, 1,14, 1,30, 1,46, 1,63, 1,80, 15,68, 29,73, 34,48, 103,70, 118,87, 119,56, 131,12, 131,22, 134,54, 134,2$.

- 55 Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): $\nu_{\text{máx}} = 2973, 2927, 2858, 1587, 1438, 1373, 1113, 1060, 996, 737, 723, 691, 530, 509$.

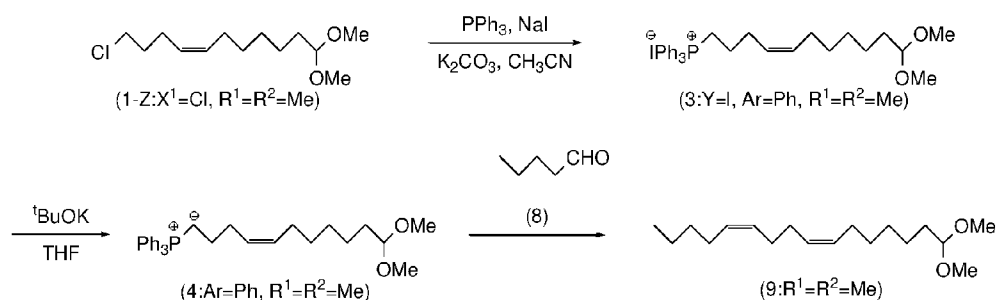
A continuación se muestran los datos espectrales de (3E,5Z,9Z)-16,16-dietoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: R¹ = R² = Et) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,01 (3H, t, J = 7,3 Hz), 1,20 (6H, t, J = 7,3 Hz), 1,29-1,39 (6H, m), 1,57-1,63 (2H, m), 2,02 (2H, tipo c, J = 6,5 Hz), 2,12 (4H, tt, J = 7,7 Hz, 7,7 Hz), 2,21 (2H, dt, J = 7,3 Hz, 7,3 Hz), 3,48 (2H, dc, J = 9,4 Hz, 7,3 Hz), 3,63 (2H, dc, J = 9,4 Hz, 7,3 Hz), 4,47 (1H, t, J = 5,7 Hz), 5,30 (1H, dt, J = 10,7 Hz, 7,3 Hz), 5,37 (2H, dt, J = 5,8 Hz, 3,5 Hz), 5,70 (1H, dt, J = 14,9 Hz, 6,9 Hz), 5,96 (1H, dd, J = 11,1 Hz, 11,1 Hz), 6,29 (1H, dddt, J = 14,9 Hz, 11,1 Hz, 1,5 Hz, 1,5 Hz); RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ = 13,59, 15,33, 24,63, 25,85, 27,15, 27,31, 27,79, 29,10, 29,59, 33,51, 60,76, 102,87, 124,58, 128,91, 128,97, 129,23, 130,37, 136,38.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): m/z 307 (M⁺-1), 262, 217, 121, 95, 67, 41.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): vmáx = 2973, 2930, 2857, 1457, 1443, 1373, 1344, 1128, 1062, 983, 946, 737.

Ejemplo 7: Preparación de (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno (9: R¹ = R² = Me)



11-Cloro-1,1-dimetoxi-7-undeceno (1-Z: X¹ = Cl, R¹ = R² = Me) que se obtuvo en el ejemplo 3 (130,99 g, 0,48 mol, pureza del 91,17 %), trifenilfosfina (2: Ar = Ph) (126,20 g, 0,48 mol), yoduro de sodio (77,94 g, 0,52 mol), carbonato de potasio (3,87 g, 0,028 mol), y acetonitrilo (180,00 g) se colocaron en un reactor a temperatura ambiente y se agitaron a de 75 a 85 °C durante 17 horas para preparar yoduro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undecenil trifenilfosfonio (3: Y = I, Ar = Ph, R¹ = R² = Me).

A continuación, se añadió tetrahidrofurano (320,00 g) gota a gota al reactor a de 30 a 40 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla de reacción se enfrió a de 0 a -15 °C. Posteriormente, se añadió t-butoxido de potasio (51,62 g, 0,46 mol), y a continuación, se agitó la mezcla durante 1 hora, obteniéndose una mezcla de producto de reacción. Se estimó que la mezcla de producto de reacción contenía (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio (4: Ar = Ph, R¹ = R² = Me) como un producto de reacción.

Posteriormente, se añadió pentanal (8) (36,27 g, 0,40 mol, pureza del 95,00 %) gota a gota al reactor a de -70 a -60 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 20 a 30 °C durante 12 horas. Posteriormente, se añadió a la mezcla de reacción salmuera (preparada a partir de cloruro de sodio (60,63 g) y agua (606,20 g)), seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida, obteniéndose un producto en bruto, (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno (9: R¹ = R² = Me) (117,29 g, 0,38 mol, pureza del 90,59 %, la forma 5Z9Z y la forma 5E9Z no se separaron mediante CG) con un rendimiento en bruto del 94,04 %.

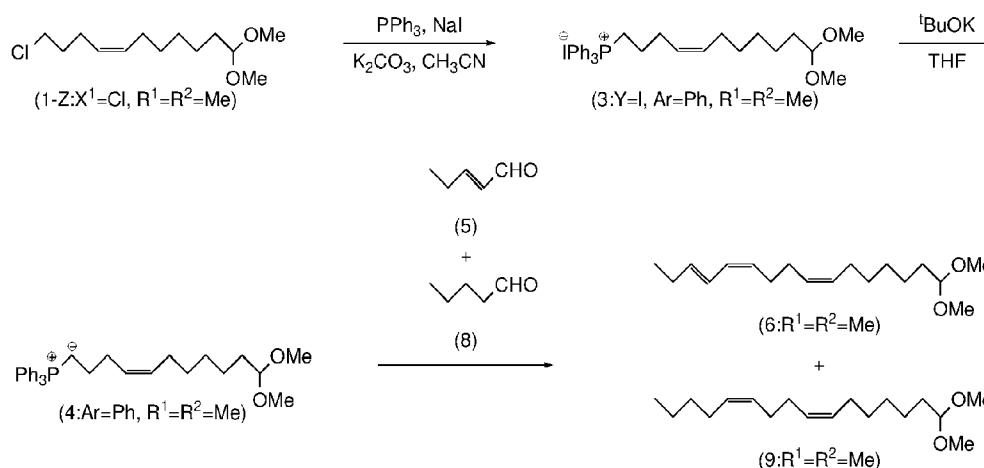
A continuación se muestran los datos espectrales de (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno (9: R¹ = R² = Me) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 0,89 (3H, t, J = 7,3 Hz), 1,24-1,39 (10H, m), 1,55-1,62 (2H, m), 1,99-2,05 (4H, m), 2,05-2,09 (4H, m), 3,30 (6H, s), 4,35 (1H, t, J = 6,1 Hz), 5,32-5,42 (4H, m); RMN ¹³C (500 MHz, CDCl₃): δ = 13,97, 22,32, 24,48, 26,93, 27,13, 27,36, 27,40, 29,11, 29,61, 31,90, 32,43, 52,53, 104,48, 129,09, 129,28, 130,12, 130,31.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): m/z 281 (M⁺-1), 250, 219, 149, 136, 121, 108, 93, 75, 55, 41.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): vmáx = 2928, 2857, 1463, 1385, 1128, 1078, 1056, 966, 728.

Ejemplo 8: Preparación de una mezcla (12) de (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: R¹ = R² = Me) y (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno (9: R¹ = R² = Me)



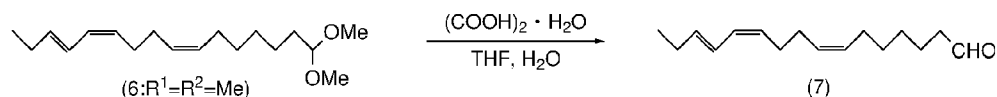
5 11-Cloro-1,1-dimetoxi-7-undeceno (1-Z: $X^1 = \text{Cl}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$) que se obtuvo en el ejemplo 3 (44,75 g, 0,16 mol, pureza del 91,17 %), trifenilfosfina (2: $\text{Ar} = \text{Ph}$) (43,13 g, 0,16 mol), yoduro de sodio (26,64 g, 0,18 mol), carbonato de potasio (1,32 g, 0,0096 mol), y acetonitrilo (61,52 g) se colocaron en un reactor a temperatura ambiente y se agitaron a de 75 a 85 °C durante 15,5 horas para preparar yoduro de (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniltripenilfosfonio (3: $\text{Y} = \text{I}$, $\text{Ar} = \text{Ph}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$).

10 A continuación, se añadió tetrahidrofurano (109,36 g) gota a gota al reactor a de 30 a 40 °C. Después de la finalización de la adición gota a gota, la mezcla de reacción se enfrió a de 0 a -15 °C. Posteriormente, se añadió t-butóxido de potasio (17,64 g, 0,16 mol), y a continuación, se agitó la mezcla durante 1 hora, obteniéndose una mezcla de producto de reacción. Se estimó que la mezcla de producto de reacción contenía (4Z)-11,11-dimetoxi-4-undeceniluro de trifenilfosfonio (4: $\text{Ar} = \text{Ph}$, $R^1 = R^2 = \text{Me}$) como un producto de reacción.

15 Posteriormente, la mezcla de (11) de (2E)-2-pentenal (5) (8,72 g, 0,10 mol, pureza del 98,84 %) y pentanal (8) (3,10 g, 0,034 mol, pureza del 95,00 %) se añadió gota a gota al reactor a de -70 a -60 °C. Una vez finalizada la adición gota a gota, la mezcla se agitó a de 20 a 30 °C durante 12 horas. Posteriormente, se añadió a la mezcla de reacción salmuera (preparada a partir de cloruro de sodio (20,72 g) y agua (207,17 g)), seguido de separación de fases y eliminación de la fase acuosa para obtener la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida, obteniéndose una mezcla (12) de (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: $R^1 = R^2 = \text{Me}$) (40,84 g, 0,092 mol, contenido del 63,06 %, 3E5Z9Z : 3E5E9Z = 90,9:9,1) y (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno (9: $R^1 = R^2 = \text{Me}$) (40,84 g, 0,30 mol, contenido del 20,59 %, la forma 5Z9Z y la forma 5E9Z no se separaron mediante CG) con un rendimiento en bruto del 88,97 %.

25 Los datos espectrales de (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: $R^1 = R^1 = \text{Me}$) y (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno (9: $R^1 = R^1 = \text{Me}$) preparados de este modo fueron los mismos que los determinados en el ejemplo 5 y el ejemplo 7, respectivamente.

30 Ejemplo 9: Preparación de (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7)



35 El producto en bruto (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: $R^1 = R^2 = \text{Me}$) obtenido en el ejemplo 5 (228,31 g, 0,77 mol, pureza del 94,02 %, 3E5Z9Z : 3E5E9Z = 92,2:7,8), ácido oxálico dihidratado (289,48 g, 2,30 mol), tetrahidrofurano (765,40 g), y agua purificada (765,40 g) se colocaron en un reactor y se agitaron a de 60 a 65 °C durante 3,5 horas. La mezcla de reacción se enfrió a 50 °C, y se añadió hexano (225,10 g). La mezcla se agitó durante 30 minutos. Después de finalizar la agitación, la mezcla de reacción se dejó en reposo para separar las fases, seguido de la eliminación de la fase acuosa, obteniéndose la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida, y el concentrado se destiló a presión reducida (de 125,0 a 134,5 °C/0,40 kPa (3,0 mmHg)), obteniéndose (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) (159,21 g, 0,64 mol, pureza del 94,47 %, 7Z11Z13E : 7Z11E13E = 91,6:8,4) con un rendimiento general como en el ejemplo 5 y el ejemplo 9 del 80,21 %. El (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) se obtuvo a partir del material de partida, 1-bromo-5-cloro-1-pentina (16: $X^1 = \text{Cl}$, $X^2 = \text{Br}$), con un rendimiento general en los ejemplos 1, 3, 5 y 9 del 67,01 %.

45 A continuación se muestran los datos espectrales de (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) que se preparó de este modo.

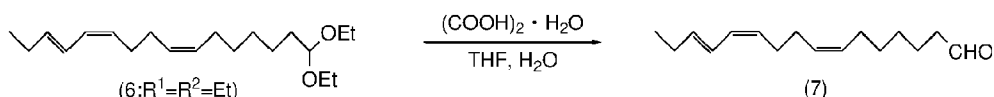
Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,01 (3H, t, J = 7,3 Hz), 1,29-1,41 (4H, m),

1,63 (2H, tipo quint, $J = 7,3$ Hz), 2,04 (2H, tipo c, $J = 6,9$ Hz), 2,08-2,15 (4H, m), 2,21 (2H, dt, $J = 7,3$ Hz, 7,3 Hz), 2,41 (2H, dt, $J = 1,9$ Hz, 7,3 Hz), 5,29 (1H, dt, $J = 11,1$ Hz, 7,3 Hz), 5,33-5,41 (2H, m), 5,70 (1H, dt, $J = 14,9$ Hz, 6,5 Hz), 5,96 (1H, dd, $J = 11,1$ Hz, 11,1 Hz), 6,29 (1H, dddt, $J = 15,0$ Hz, 11,1 Hz, 1,5 Hz, 1,5 Hz), 9,75 (1H, t, $J = 1,9$ Hz); RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,58, 21,94, 25,84, 26,98, 27,31, 27,75, 28,74, 29,36, 43,83, 124,55, 128,96, 129,14, 129,25, 129,99, 136,41, 202,72$.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): $m/z = 234$ (M^+), 149, 135, 122, 107, 95, 79, 67, 55, 41.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): $\nu_{\text{máx}} = 2962, 2931, 2856, 1727, 1460, 983, 947, 739$.

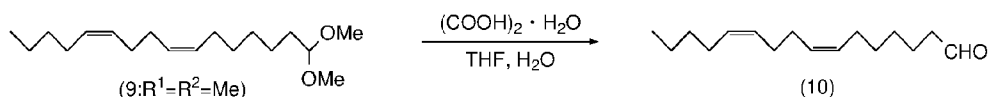
Ejemplo 10: Preparación de (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7)



(3E,5Z,9Z)-16,16-dietoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: $R^1 = R^2 = \text{Et}$) (375,58 g, 0,91 mol, pureza del 74,36 %, 3E5Z9Z : 3E5E9Z = 87,4:12,6) (que contiene (7Z,11Z,13E)-1-etoxi-1,7,11,13-hexadecatetraeno (0,037 mol, contenido del 2,6 %) como una impureza) obtenido en el ejemplo 6, ácido oxálico dihidratado (356,53 g, 2,83 mol), tetrahidrofurano (942,67 g), y agua purificada (942,67 g) se colocaron en un reactor y se agitó a de 60 a 65 °C durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió a 50 °C, y se añadió hexano (277,24 g). La mezcla se agitó durante 30 minutos. Después de finalizar la agitación, la mezcla de reacción se dejó en reposo para separar las fases, seguido de la eliminación de la fase acuosa, obteniéndose la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida, y el concentrado se destiló a presión reducida (de 125,0 a 134,5 °C/0,40 kPa (3,0 mmHg)), obteniéndose (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) (221,37 g, 0,90 mol, pureza del 94,79 %, 7Z11Z13E : 7Z11E13E = 86,6:13,4) con un rendimiento general de los ejemplos 6 y 10 del 72,20 %. Cabe destacar que el (7Z,11Z,13E)-1-etoxi-1,7,11,13-hexadecatetraeno también se hidrolizó, formándose (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7). El (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) se preparó a partir del material de partida, 1-bromo-5-cloro-1-pentina (16: $X^1 = \text{Cl}$, $X^2 = \text{Br}$), con un rendimiento general en los ejemplos 2, 4, 6 y 10 del 55,83 %.

Los datos espectrales del (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) que se preparó de este modo fueron los mismos que los determinados en el ejemplo 9.

Ejemplo 11: Preparación de (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10)



El producto (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno en bruto (9: $R^1 = R^2 = \text{Me}$) que se obtuvo en el ejemplo 7 (117,29 g, 0,38 mol, pureza del 90,59 %, la forma 5Z9Z y la forma 5E9Z no se separaron mediante CG), ácido oxálico dihidratado (150,19 g, 1,19 mol), tetrahidrofurano (397,10 g), y agua purificada (397,10 g) se colocaron en un reactor y se agitó a de 60 a 65 °C durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfrió a 50 °C, y se añadió hexano (116,79 g). La mezcla se agitó durante 30 minutos. Después de finalizar la agitación, la mezcla de reacción se dejó en reposo para separar las fases, seguido de la eliminación de la fase acuosa, obteniéndose la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida y el concentrado se destiló a presión reducida (110,4 a 130,6 °C/0,40 kPa (3,0 mmHg)), obteniéndose (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) (87,73 g, 0,35 mol, pureza del 93,90 %, 7Z11Z : 7Z11E = 94,7:5,3) con un rendimiento general de los ejemplos 7 y 10 del 87,13 %. El (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) se preparó a partir del material de partida, 1-bromo-5-cloro-1-pentina (16: $X^1 = \text{Cl}$, $X^2 = \text{Br}$), con un rendimiento general en los ejemplos 1, 3, 7 y 11 del 72,79 %.

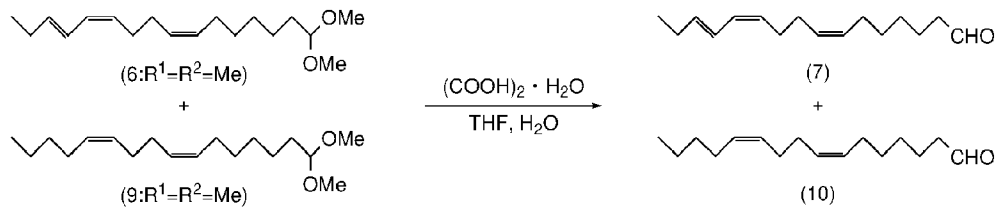
A continuación se muestran los datos espectrales de (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) que se preparó de este modo.

Espectro de resonancia magnética nuclear: RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,89$ (3H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,25-1,39 (8H, m), 1,63 (2H, tt, $J = 7,3$ Hz, 7,3 Hz), 2,02 (4H, tipo quint, $J = 6,2$ Hz), 2,07 (4H, t, $J = 2,7$ Hz), 2,41 (2H, dt, $J = 1,9$ Hz, 7,3 Hz), 5,31-5,41 (4H, m), 9,76 (1H, t, $J = 1,9$ Hz); RMN ^{13}C (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,96, 21,95, 22,31, 26,92, 26,96, 27,31, 27,39, 28,75, 29,38, 31,88, 43,84, 129,02, 129,51, 129,79, 130,35, 202,74$.

Espectro de masas: Espectro de masas-EI (70 eV): $m/z = 236$ (M^+), 218, 193, 137, 123, 109, 95, 81, 67, 55, 41.

Espectro de absorción en el infrarrojo (D-ATR): $\nu_{\text{máx}} = 2928, 2857, 2715, 1728, 1458, 727$.

Ejemplo 12: Preparación de una mezcla (13) de (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10)

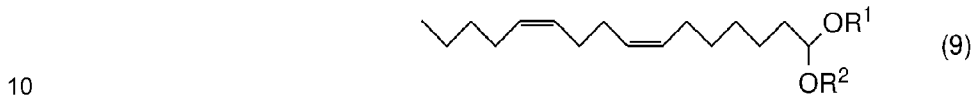


- La mezcla (12) obtenida en el ejemplo 8 de (3E,5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6: R¹ = R² = Me) (40,84 g, 0,092 mol, contenido del 63,06 %, 3E5Z9Z : 3E5E9Z = 90,9:9,1) y (5Z,9Z)-16,16-dimetoxi-5,9-hexadecadieno (9: R¹ = R² = Me) (40,84 g, 0,30 mol, contenido del 20,59 %, la forma 5Z9Z y la forma 5E9Z no se separaron mediante CG), ácido oxálico dihidratado (45,99 g, 0,36 mol), tetrahidrofurano (121,60 g), y agua purificada (121,60 g) se colocaron en un reactor y se agitó a de 60 a 65 °C durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfrió a 50 °C, y se añadió hexano (35,76 g). La mezcla se agitó durante 30 minutos. Después de finalizar la agitación, la mezcla de reacción se dejó en reposo para separar las fases, seguido de la eliminación de la fase acuosa, obteniéndose la fase orgánica. La fase orgánica se concentró a presión reducida y el concentrado se destiló a presión reducida (110,4 a 123,0 °C/0;40 kPa (3,0 mmHg)), obteniéndose una mezcla (13) de (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) (24,42 g, 0,078 mol, contenido del 75,23 %, 7Z11Z13E : 7Z11E13E = 90,6 : 9,4) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) (24,42 g, 0,023 mol, contenido del 21,83 %, 7Z11Z : 7Z11E = 94,3:5,7) con un rendimiento general de los ejemplos 8 y 12 del 75,37 %.
- 15 Los datos espectrales del (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y el (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10) preparados de este modo fueron los mismos que los determinados en el ejemplo 9 y el ejemplo 11, respectivamente.

el proceso de acuerdo con la reivindicación 2 para preparar el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6), e

5 hidrolizar el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6), formándose (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7).

4. Un proceso para preparar un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno de la siguiente fórmula general (9):



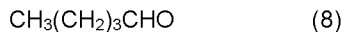
15 en donde R¹ y R² representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R¹ y R² pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R¹-R², que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,

comprendiendo el proceso:

20 el proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriilfosfonio (3-Z),

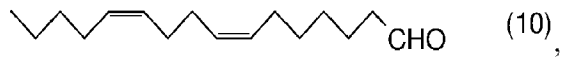
desprotonar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriilfosfonio (3-Z) en presencia de una base, formándose una mezcla de reacción, y

25 someter la mezcla de producto de reacción a una reacción de Wittig con pentanal de la siguiente fórmula (8):



formándose el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

30 5. Un proceso para preparar (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal de la siguiente fórmula (10):

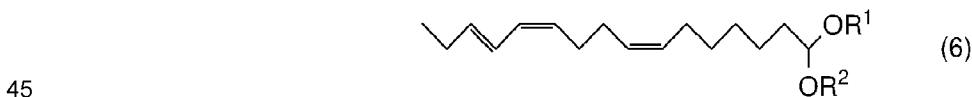


comprendiendo el proceso:

35 el proceso de acuerdo con la reivindicación 4 para preparar el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), e

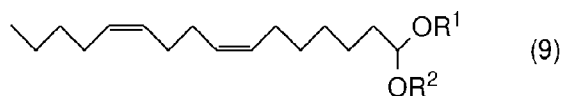
40 hidrolizar el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), formándose (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).

6. Un proceso para preparar una mezcla que comprende un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno de la siguiente fórmula general (6):



50 en donde R¹ y R² representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R¹ y R² pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R¹-R², que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,

y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno de la siguiente fórmula general (9):



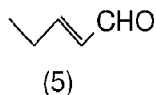
55 en donde R¹ y R² son como se han definido anteriormente,

comprendiendo el proceso:

el proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para preparar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z),

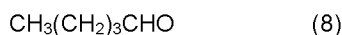
5 desprotonar el compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) en presencia de una base, formándose una mezcla de reacción, y

someter la mezcla de producto de reacción a una reacción de Wittig con (2E)-2-pentenal de la siguiente fórmula (5):



10

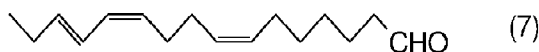
y con pentanal de la siguiente fórmula (8):



15

formándose la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

20 7. Un proceso para preparar una mezcla que comprende (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal de la siguiente fórmula (7):



25

y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal de la siguiente fórmula (10):

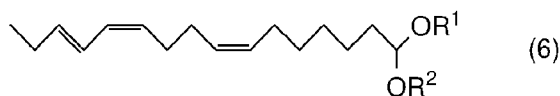


comprendiendo el proceso:

30 el proceso de acuerdo con la reivindicación 6 para preparar la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), y

35 someter la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) a condiciones de una reacción de hidrólisis, formándose una mezcla que comprende (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).

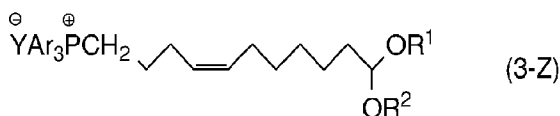
40 8. Un proceso para preparar un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno de la siguiente fórmula general (6):



45 en donde R¹ y R² representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R¹ y R² pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R¹-R², que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,

comprendiendo el proceso:

50 desprotonar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylfosfonio (3-Z) de la siguiente fórmula general (3-Z):

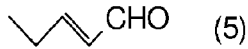


55 en donde Y representa un átomo de halógeno, Ar representa, independientemente entre sí, un grupo arilo, y R¹ y R² son como se han definido anteriormente,

en presencia de una base, formándose una mezcla de producto de reacción, y

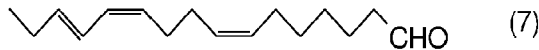
someter la mezcla de producto de reacción a una reacción de Wittig con (2E)-2-pentalde de la siguiente fórmula (5):

5



formándose el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6).

10 9. Un proceso para preparar un (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal de la siguiente fórmula general (7):



comprendiendo el proceso:

15

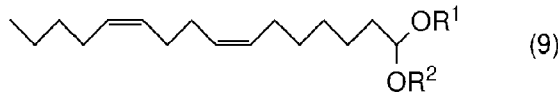
el proceso de acuerdo con la reivindicación 8 para preparar el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6), e

20

hidrolizar el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6), formándose (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7).

10. Proceso para preparar un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno de la siguiente fórmula general (9):

25



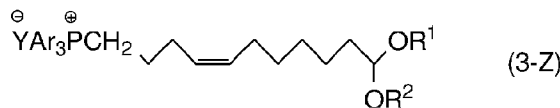
en donde R¹ y R² representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R¹ y R² pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R¹-R², que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,

30

comprendiendo el proceso:

desprotonar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriarylilfosfonio (3-Z) de la siguiente fórmula general (3-Z):

35



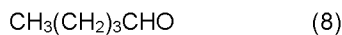
en donde Y representa un átomo de halógeno, Ar representa, independientemente entre sí, un grupo arilo, y R¹ y R² son como se han definido anteriormente,

40

en presencia de una base, formándose una mezcla de producto de reacción, y

someter la mezcla de producto de reacción a una reacción de Wittig con pentanal de la siguiente fórmula (8):

45



formándose el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

11. Un proceso para preparar (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal de la siguiente fórmula (10):

50



comprendiendo el proceso:

55

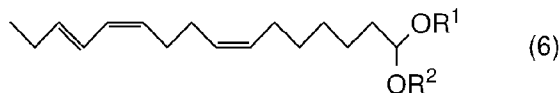
el proceso de acuerdo con la reivindicación 10 para preparar el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), e

hidrolizar el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9), formándose (7Z,11Z)-7,11-

hexadecadienal (10).

12. Un proceso para preparar una mezcla que comprende un compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno de la siguiente fórmula general (6):

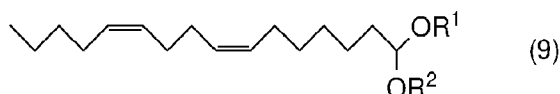
5



en donde R¹ y R² representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R¹ y R² pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R¹-R², que tiene de 2 a 10 átomos de carbono,

10

y un compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno de la siguiente fórmula general (9):

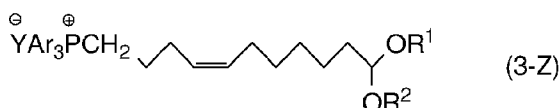


15

en donde R¹ y R² son como se han definido anteriormente,

comprendiendo el proceso:

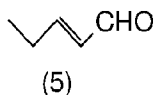
20 desprotonar un compuesto de haluro de (4Z)-11,11-dialcoxi-4-undeceniltriilfosfonio (3-Z) de la siguiente fórmula general (3-Z):



25 en donde Y representa un átomo de halógeno, Ar representa, independientemente entre sí, un grupo arilo, y R¹ y R² son como se han definido anteriormente,

en presencia de una base, formándose una mezcla de producto de reacción, y

30 someter la mezcla de producto de reacción a una reacción de Wittig con (2E)-2-pentenal de la siguiente fórmula (5):



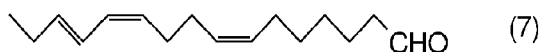
35 y con pentanal de la siguiente fórmula (8):



40 formándose la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9).

13. Un proceso para preparar una mezcla que comprende (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal de la siguiente fórmula (7):

45



y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal de la siguiente fórmula (10):



50

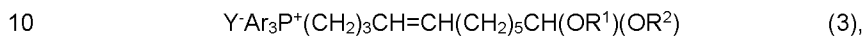
comprendiendo el proceso:

el proceso de acuerdo con la reivindicación 12 para preparar la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno

(9), y

5 someter la mezcla que comprende el compuesto de (3E,5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-3,5,9-hexadecatrieno (6) y el compuesto de (5Z,9Z)-16,16-dialcoxi-5,9-hexadecadieno (9) a condiciones de una reacción de hidrólisis, formándose la mezcla que comprende (7Z,11Z,13E)-7,11,13-hexadecatrienal (7) y (7Z,11Z)-7,11-hexadecadienal (10).

14. Un haluro de 11,11-dialcoxi-4-undeceniltrialfosfonio de la siguiente fórmula general (3):



en la que Y representa un átomo de halógeno, y Ar representa, independientemente entre sí, un grupo arilo y R1 y R2 representan, independientemente entre sí, un grupo hidrocarburo monovalente que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, o R1 y R2 pueden formar juntos un grupo hidrocarburo divalente, R1-R2, que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.