(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 693**

(51) Int. Cl.:
C07C 45/72 (2006.01)
C07C 49/557 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **02730616 .6**
(86) Fecha de presentación : **21.05.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1395542**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2004**

(54) Título: **Sistema catalítico para reacciones aldólicas.**

(30) Prioridad: **22.05.2001 WO PCT/IB01/00902**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **FIRMENICH S.A.**
1, route des Jeunes, Case Postale 239
1211 Genève 8, CH

(72) Inventor/es: **Jacoby, Denis**

(74) Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

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).

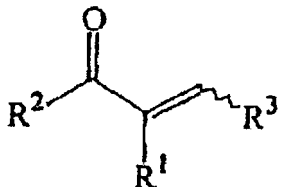
Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Sistema catalítico para reacciones aldólicas.

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de la síntesis orgánica y más precisamente a un procedimiento de etapa única para la síntesis de una enona (I):



(I)

tal como se define adicionalmente más adelante.

Dicho procedimiento consiste en una condensación aldólica catalizada que no requiere la formación previa de un enolato. El sistema catalítico también es un objeto de la invención.

Técnica anterior

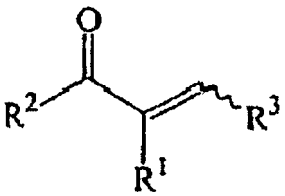
Las condensaciones aldólicas cruzadas que conllevan cetonas de "baja reactividad", es decir, que necesitan condiciones de reacción fuertes para reaccionar, y/o aldehídos de "alta reactividad", es decir, que experimentan autocondensación o polimerización incluso con condiciones de reacción suaves, son procedimientos difíciles ya que, en general, se requieren importantes cantidades de bases fuertes y/o se observan a menudo la autocondensación o la polimerización del aldehído o de la enona final.

Se describe un ejemplo de un procedimiento existente para la condensación aldólica cruzada entre una ciclohexiletanona estéricamente impedida, una cetona de "baja reactividad", y acetaldehído, un aldehído de "alta reactividad", en Ayyar *et al. J. Chem. Soc., Prekin Trans*. I, 1975, 17, 1727. Sin embargo, dicho método necesita la utilización de una cantidad estequiométrica de una base fuerte tal como el bromuro de N-metilanilinomagnesio para la formación de un enolato. Las bases fuertes tales como un anión amida tienen el inconveniente de ser caras y difíciles de manipular, por tanto un procedimiento que implica grandes cantidades de dicha base no representa la mejor solución para este tipo de reacción, y mucho menos para un fin industrial.

Descripción de la invención

Para solucionar los problemas anteriormente mencionados, la presente invención se refiere a un procedimiento nuevo, de etapa única, de condensación aldólica, que no requiere la formación previa de un enolato. Dicho procedimiento se cataliza por un sistema catalítico original que incluye un complejo metálico y un co-componente.

Uno de los objetos de la invención es un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I)



(I)

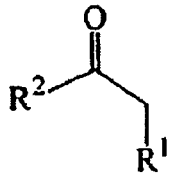
en el que la línea ondulada indica que la estereoquímica del doble enlace C=C no está definida;

R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

R^2 representa un grupo metilo o etilo o un anillo C_6 gem-dimetilo saturado o insaturado, posiblemente sustituido, siempre que si R^1 es un átomo de hidrógeno R^2 es un grupo que tiene al menos dos átomos de carbono; o dichos R^1 y R^2 tomados juntos forman un anillo C_6 gem-dimetilo saturado o insaturado, posiblemente sustituido, o un anillo C_{12} saturado o insaturado, incluyendo dicho anillo el átomo de carbono de la función carbonilo y el átomo de carbono a cual se une R^1; y

R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado de C_1 a C_4, un radical alcadienilo C_9 lineal o ramificado, o un grupo CH_2R, siendo R un anillo C_5 gem-dimetilo saturado o insaturado posiblemente sustituido;

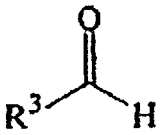
caracterizado porque una cetona de partida de fórmula



(II)

en la que R^1 y R^2 tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

se hace reaccionar con un aldehído de fórmula



(III)

en la que R^3 tiene el mismo significado que en la fórmula (I),

en presencia de un sistema catalítico.

Son posibles sustituyentes de los grupos representados por R^1, R^2 y R^3, los grupos metilo, etilo, metileno o etileno.

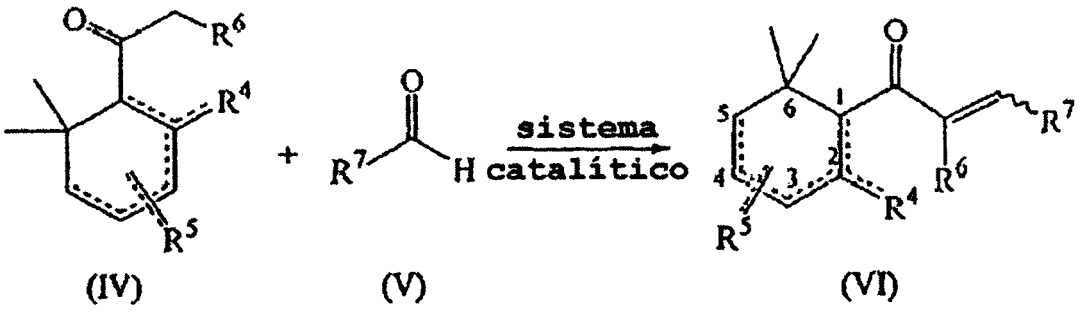
En una primera realización de la invención el procedimiento tiene por objetivo la condensación aldólica entre una cetona de fórmula (II) seleccionada del grupo que consiste en gem-dimetil-ciclohexanonas, tales como 2,2-dimetil-ciclohexanona, las gem-dimetilciclohexenonas, tales como 4,4-dimetil-2-ciclohexen-1-ona, y la ciclododecanona, y un aldehído de fórmula (III) seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, 2-propenal y 2-butenal, para obtener la correspondiente enona de fórmula (I).

En una segunda realización de la invención, la cetona de fórmula (II) es metil etil cetona. Un ejemplo particular de esta realización puede ser la reacción entre el aldehído canfolénico, es decir, 2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-acetaldehído, y la metil etil cetona.

En los procedimientos según la segunda realización, la enona de fórmula (I) se obtiene como una mezcla de dos isómeros, es decir, una lineal (R^1 = H, R^2 = Et) o una ramificada (R^1 y R^2 = Me). En los procedimientos según la presente realización, el isómero principal obtenido es el ramificado, al contrario que en la reacción aldólica tradicional que conlleva la formación de enolatos.

En una tercera, y preferida, realización de la invención el procedimiento consiste en la reacción entre una cetona de fórmula (IV) y un aldehído de fórmula (V) para obtener una enona de fórmula (VI), según el esquema 1.

Esquema 1



(IV) (V) (VI)

en el que la línea ondulada indica que la estereoquímica del doble enlace C=C no está definida y las líneas de puntos indican un enlace sencillo o doble;

R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etil metileno o etilideno;

R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

R^7 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado de C_1 a C_4;

La cetona (IV) puede estar en forma de una mezcla de isómeros, es decir, compuestos que tienen el mismo esqueleto de carbono pero con un o más enlaces dobles carbono-carbono en diferentes posiciones, tales como una mezcla de al menos dos de 1-(2,6,6- trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexil)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1-etanona y 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona, o una mezcla de al menos dos de 1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-1,4-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-1-2,4-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,2-dimetil-6-metilen-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona y 1-(6,6-dimetil-2-metilen-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona.

Preferiblemente, R^4 representa un grupo metilo o metileno, R^5 representa un hidrógeno o un grupo metilo o metileno, R^6 representa un átomo de hidrógeno y R^7 representa un grupo metilo.

Un aldehído (V) de partida preferido es acetaldehído y una cetona (IV) de partida preferida se selecciona del grupo que consiste en 1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,2,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexil)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-,1,3-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,5,6,6-tetrametil-1-ciclohexil)-1-etanona y 1-(2,2,6-trimetil-3-metilen-1-ciclohexil)-1-etanona.

Tal como se menciona anteriormente, el procedimiento de la invención necesita un sistema catalítico. Dicho sistema catalítico también es un objeto de la invención. Por "sistema catalítico" se entiende una mezcla que consiste en un complejo metálico y un co-componente. El complejo metálico se utiliza en subestequiometría, o cantidades catalíticas con respecto al aldehído o cetona de partida.

El complejo metálico tiene la fórmula general:

$$M(OR^8)_{4-n}X_n \qquad \text{(VII)}$$

en la que M es catión metálico tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf, R^8 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_{1-6}, X representa un haluro tal como un átomo de Cl o F y el índice n representa un número entero desde 1 hasta 3. Preferiblemente M representa Ti(IV) o Zr(IV), R^8 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_{1-4}, X representa un átomo de Cl y el índice n representa 2 ó 3.

El uso de una mezcla de complejos metálicos de fórmula (VII) también es conveniente, especialmente si el catalizador se sintetiza *in situ*, y sin purificación, antes de su utilización en el procedimiento.

El co-componente del sistema catalítico es un alquilo o un anhídrido de ácido carboxílico aromático que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, BF_3 o una sal anhidra seleccionada del grupo que consiste en los sulfatos, cloruros y bromuros de un catión metálico, seleccionándose dicho catión metálico del grupo que consiste en Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ni^{2+} Ca^{2+} Zn^{2+}, Fe^{3+} y Al^{3+}. Preferiblemente, el co-componente se selecciona del grupo que consiste en anhídrido acético, propiónico o butírico, BF_3, Na_2SO_4 o K_2SO_4 anhidro y un cloruro o bromuro anhidro de Mg^{2+}, Fe^{3+} o Zn^{2+}.

También es posible el uso de una mezcla de dos o tres co-componentes.

El procedimiento de la invención se realiza ventajosamente en presencia de un exceso, es decir, más de un equivalente molar, de cetona de partida, con respecto al aldehído de partida.

El complejo metálico puede añadirse al medio de reacción en un amplio intervalo de concentraciones. Como ejemplos no limitativos, se pueden citar concentraciones catalíticas que oscilan desde 0,001 hasta 0,20 equivalentes molares, con respecto a la cantidad molar del aldehído de partida (III) o (V). Preferiblemente, la concentración del complejo metálico estará comprendida entre 0,01 y 0,15 equivalentes molares. Ni que decir tiene que la concentración óptima de catalizador dependerá de la naturaleza de este último y del tiempo de reacción deseado.

El co-componente puede añadirse al medio de reacción en un amplio intervalo de concentraciones. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar concentraciones salinas que oscilan desde 0,05 hasta 1,2 equivalentes molares, con respecto al número de moles del aldehído de partida (III) o (V). Preferiblemente, la concentración salina estará comprendida entre 0,15 y 1 equivalente molar. Todavía, en otra realización preferida la concentración salina estará comprendida entre 0,20 y 0,6 equivalentes molares. Ni que decir tiene que la concentración óptima del agente adicional dependerá de la naturaleza de este último.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de disolvente, pero en cualquier caso se realiza ventajosamente en condiciones anhidras, en las que por "anhidro" se quiere decir en el presente documento un disolvente que tiene un contenido de agua inferior al 1% en peso, preferiblemente inferior al 0,1%. Cuando se requiere un disolvente, es posible utilizar un disolvente puro o una mezcla de disolventes. Dicho disolvente puede ser químicamente compatible con las condiciones de reacción, es decir, no interferir con la reacción, y no desactivar el catalizador, por ejemplo, un disolvente débil o no coordinado. Los disolventes preferidos para el procedimiento de

la invención tienen un punto de ebullición superior a 60ºC y se seleccionan del grupo que consiste en éteres, ésteres, disolventes aromáticos, e hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos. Más preferiblemente, el disolvente es tolueno o un éter o éster con un punto de ebullición superior a 80ºC.

La temperatura a la que el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo está comprendida entre 60ºC y 140ºC, preferiblemente entre 70ºC y 110ºC. Por supuesto un experto en la técnica también es capaz de seleccionar la temperatura de reacción en función del punto de fusión y de ebullición de los productos de partida y finales y/o el posible disolvente.

La invención se describirá ahora con más detalle por medio de los siguientes ejemplos, las temperaturas están indicadas en grados centígrados (ºC); los datos espectrales de RMN se registraron con una máquina de 360 MHz en $CDCl_3$, el desplazamiento químico δ se indica en ppm con respecto al TMS como referencia, la constante de acoplamiento J se expresa en Hz y todas las abreviaturas tienen el significado habitual en la técnica.

Ejemplo 1

Preparación de la disolución de catalizador metálico

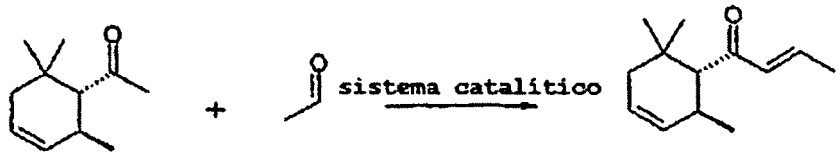
Se obtiene una disolución catalítica que contiene el complejo $ZrCl_3(OPr)$ según el procedimiento descrito en E.V. Vedejs *et al*., J. Org. Chem., (1988), 53, 1593. Se modificaron las cantidades para obtener una disolución catalítica con una concentración de 1,2 mmol de metal por gramo de disolución catalítica.

Se obtiene una disolución catalítica que contiene el complejo $ZrCl_2(OPr)_2$ según el procedimiento descrito en E.V. Vedejs *et al*., J. Org. Chem., (1988), 53, 1593 pero utilizando una cantidad equimolar de $ZrCl_4$ y de $Zr(OPr)_4$. Se modificaron las cantidades para obtener una disolución catalítica con una concentración de 1,2 mmol de metal por gramo de disolución catalítica.

Se obtiene una disolución catalítica que contiene el complejo $TiCl_3(O^iPr)$ según el procedimiento descrito en E.V. Vedejs *et al*., J. Org. Chem., (1988), 53, 1593 pero utilizando los complejos $TiCl_4$ y $Ti(O^iPr)_4$ como materiales de partida. Se modificaron las cantidades para obtener una disolución catalítica con una concentración de 1,3 mmol de metal por gramo de disolución catalítica.

Se utilizaron todas las disoluciones resultantes sin manipulación adicional.

Procedimiento general para la preparación de 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona



1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen -1-il)-2-etanona
P.m.=166

1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen 1-il)-2-buten-1-ona
P.m.=192

Se añadieron 30 g (0,18 mol) de 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-etanona (94% de pureza), 12,0 g de acetato de butilo, una alícuota según la tabla 1 de la disolución catalítica preparada anteriormente y una cantidad de co-componente según la tabla 1 a un matraz de 250 ml. Se agitó la mezcla resultante a 100ºC. A dicha mezcla, se introdujeron 4,0 g (0,09 mol) de acetaldehído, diluido en 10 g de acetato de butilo por debajo de la superficie del líquido, durante 3 horas. Tras completar la introducción, la reacción se enfrió a 35ºC. Se añadieron 10 g de ácido acético y después 40 ml de agua al medio de reacción enfriado. Después de agitar unos minutos, se eliminó la fase acuosa y se neutralizó la fase orgánica lavando con 25 g de carbonato de potasio acuoso al 20%.

Finalmente, se eliminó el acetato de butilo por destilación a 130-140°C a presión ambiental y se purificó el producto bruto así obtenido por destilación en una columna "Vigreux" para recuperar la cetona de partida sin reaccionar y la 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-2-buten-1-ona final. El producto presentó las características analíticas descritas en la bibliografía (es decir, tal como en el documento US 4.11.242).

TABLA 1

Condiciones de reacción y rendimientos

Ensayo	Complejo metálico	Alícuota de disolución catalítica	Co-componente	Cantidades de co-componente	Rendimientos
1	$TiCl_3(O^iPr)$	3,46 g (0,05 e.m.)	$FeCl_3$	2,9 g (0,2 e.m.)	14 %
2	$TiCl_3(O^iPr)$	3,46 g (0,05 e.m.)	AcOAc	9,18 g (1,0 e.m.)	40 %
3	$TiCl_3(O^iPr)$	3,46 g (0,05 e.m.)	$MgCl_2$	3,8 g (0,4 e.m.)	22 %
4	$TiCl_3(O^iPr)$	3,46 g (0,05 e.m.)	BF_3	1,28 g (0,1 e.m.)	16 %
5	$ZrCl_3(OPr)$	1,5 g (0,02 e.m.)	$MgCl_2$	3,8 g (0,4 e.m.)	45 %
6	$ZrCl_2(OPr)_2$	1,5 g (0,02 e.m.)	$MgCl_2$	3,8 g (0,4 e.m.)	32 %

e.m.: equivalentes molares con respecto al acetaldehído

AcOAc: anhídrido acético; O^iPr : $OCH(CH_3)_2$; OPr : $OCH_2CH_2CH_3$

Los rendimientos se basan en el acetaldehído.

Ejemplo 2

Procedimiento general para la condensación aldólica entre sustratos diferentes

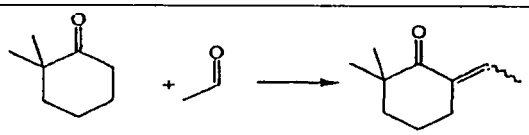
En un procedimiento tradicional, se cargaron el co-componente y el catalizador (preparación y molaridad de la disolución: véase ejemplo 1) en un matraz que contenía la cetona y el disolvente, entonces se agitó vigorosamente y se calentó. Se añadió el aldehído (1 eq.) por debajo de la superficie del líquido durante 3-5 horas (puro o en disolución). Después, se enfrió la mezcla de reacción a 30ºC y se añadió ácido acético diluido (10% en agua) con agitación. Tras 15 minutos, se eliminó la fase acuosa y se neutralizó la fase orgánica lavando con carbonato de potasio diluido (20% en agua).

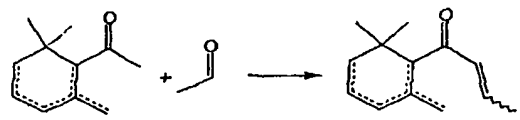
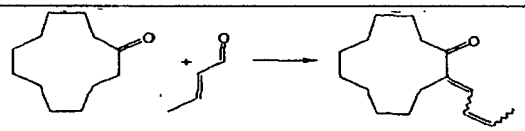
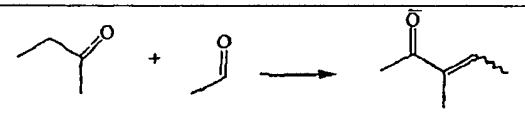
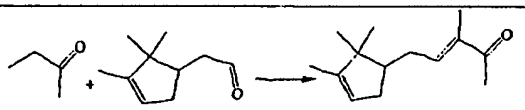
Se concentró el producto orgánico a vacío y se purificó el producto bruto resultante por destilación en una columna "Vigreux" para recuperar la cetona de partida sin reaccionar y el producto correspondiente.

Todas las condiciones experimentales exactas así como los rendimientos finales del producto se resumen en la tabla 2. El producto presentó las características analíticas descritas en la bibliografía

TABLA 2

Condiciones de reacción y rendimientos

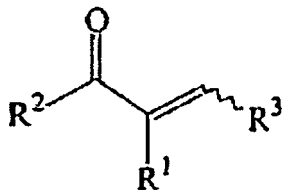
1	 Razón molar cetona/aldehído=1/1 Aldehído: introducido como disolución al 30% p/p en acetato de butilo				
	Complejo /alícuota	Co-componente /alícuota	T/tiempo de adición	Disolvente /alícuota	Rendimiento
	$TiCl_3(O^iPr)$ 0,03 eq	$MgCl_2$ 0,25 eq	70°C / 4 h	Acetato de butilo /100%	85%
	$TiCl_3(O^iPr)$ 0,03	AcOAc 1 eq	70°C / 4 h	Acetato de butilo	44%

	eq			/100%	
2*	 Razón molar cetona/aldehído=2,5/1 Aldehído: introducido como disolución al 30% p/p en acetato de butilo				
	Complejo /alícuota	Co-componente /alícuota	T/tiempo de adición	Disolvente /alícuota	Rendimiento
	$ZrCl_3(OPr)$ 0,02 eq	$MgCl_2$ 0,4 eq	100°C / 5 h	Acetato de butilo /100%	52% (suma de isómeros)
3	 Razón molar cetona/aldehído=2,5/1 Aldehído: introducido puro				
	Complejo /alícuota	Co-componente /alícuota	T/tiempo de adición	Disolvente /alícuota	Rendimiento
	$TiCl_3(O^iPr)$ 0,03 eq	$MgCl_2$ 0,3 eq	70°C / 5 h	Acetato de butilo /100%	71%
4	 Razón molar cetona/aldehído=5/1 Aldehído: introducido como disolución al 30% p/p en butanona				
	Complejo /alícuota	Co-componente /alícuota	T/tiempo de adición	Disolvente /alícuota	Rendimiento
	$TiCl_3(O^iPr)$ 0,03 eq	$MgCl_2$ 0,3 eq	70°C / 5 h	--	66%
5	 Razón molar cetona/aldehído=5/1 Aldehído: introducido puro				
	Complejo /alícuota	Co-componente /alícuota	T/tiempo de adición	Disolvente /alícuota	Rendimiento
	$TiCl_3(O^iPr)$ 0,035 eq	AcOAc 1 eq	70°C / 3 h	--	72%

% p/p: porcentaje en pero
eq: equivalente molar con respecto al aldehído
Complejo /alícuota = Complejo metálico /alícuota de disolución catalítica en eq.
T /tiempo de adición = Temperatura de reacción /tiempo de adición de aldehído
Disolvente /alícuota = Tipo de disolvente /cantidad, % en peso con respecto al aldehído
El rendimiento se basa en el aldehído
* La cetona de partida es una mezcla de al menos dos de 1-(2,6,6-trimetil-1,3-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-1,4-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-2,4-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,2-dimetil-6-metilen-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona y 1-(6,6-dimetil-2-metilen-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula



(I)

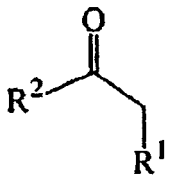
en la que la línea ondulada indica que la estereoquímica del doble enlace C=C no está definida;

R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

R^2 representa un grupo metilo o etilo o un anillo C_6 gem-dimetilo saturado o insaturado, posiblemente sustituido, siempre que si R^1 es un átomo de hidrógeno R^2 es un grupo que tiene al menos dos átomos de carbono; o dichos R^1 y R^2 tomados juntos forman un anillo C_6 gem-dimetilo saturado o insaturado, posiblemente sustituido, o un anillo C_{12} saturado o insaturado, incluyendo dicho anillo el átomo de carbono de la función carbonilo y el átomo de carbono a cual se une R^1; y

R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado de C_1 a C_4, un radical alcadienilo C_9 lineal o ramificado, o un grupo CH_2R, siendo R un anillo C_5 gem-dimetilo saturado o insaturado posiblemente sustituido;

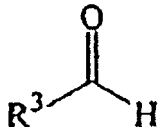
caracterizado porque una cetona de partida de fórmula



(II)

en la que R^1 y R^2 tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

se hace reaccionar con un aldehído de fórmula



(III)

en la que R^3 tiene el mismo significado que en la fórmula (I),

en presencia de un complejo metálico de fórmula

$$M(OR^8)_{4-n}X_n \qquad \text{(VII)}$$

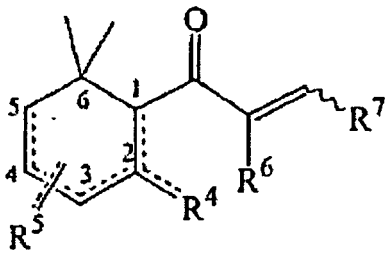
en la que M es catión metálico tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf, R^8 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_{1-6}, X representa un haluro tal como un átomo de Cl o F y el índice n representa un número entero desde 1 hasta 3;

y de un co-componente que es un alquilo o anhídrido de ácido carboxílico aromático que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, BF_3 o una sal anhidra seleccionada del grupo que consiste en los sulfatos, cloruros y bromuros de un catión metálico, seleccionándose dicho catión metálico del grupo que consiste en Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ni^{2+} Ca^{2+} Zn^{2+}, Fe^{3+} y Al^{3+}.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cetona de fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en las gem-dimetil-ciclohexanonas, las gem-dimetil-ciclohexenonas, y la ciclododecanona, y un aldehído de fórmula (III) seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, acetaldehído, 2-propenal y 2-butenal.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cetona de fórmula (II) es metil etil cetona y el aldehído de fórmula (III) es 2,2,3-trimetil-3-ciclopenten-1-acetaldehído.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la enona es de fórmula



(VI)

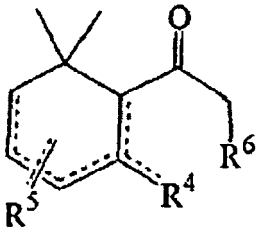
en la que la línea ondulada indica que la estereoquímica de enlace doble C=C no está definida y las líneas de puntos indican un enlace sencillo o doble;

R^4 y R^5 representan, simultánea o independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etil metileno o etilideno;

R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; y

R^7 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado de C_1 a C_4;

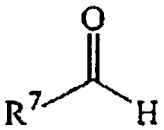
la cetona es de fórmula



(IV)

en la que R^1 y R^2 tienen el mismo significado que en la fórmula (VI),

y el aldehído es de fórmula



(V)

en la que R^4 tiene el mismo significado que en la fórmula (VI).

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque R^4 representa un grupo metilo o metileno, R^5 representa un hidrógeno o un grupo metilo o metileno, R^6 representa un átomo de hidrógeno y R^7 representa un grupo metilo.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el aldehído (V) de partida es acetaldehído y la cetona (IV) se selecciona del grupo que consiste en 1-(2,6,6-trimetil-1-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-2-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,2,6-trimetil-3-ciclohexen-1-il)-1-etanona, 1-(2,2-dimetil-6-metilen-1-ciclohexil)-1-etanona, 1-(2,6,6-trimetil-,1,3-ciclohexadien-1-il)-1-etanona, 1-(2,5,6,6-tetrametil-1-ciclohexil)-1-etanona y 1-(2,2,6-trimetil-3-metilen-1-ciclohexil)-1-etanona.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la cetona (IV) de partida está en la forma de mezcla de isómeros.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque M representa Ti(IV) o Zr(IV), R^8 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_{1-4}, X representa un átomo de Cl y el índice n representa 2 ó 3.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el co-componente se selecciona del grupo que consiste en anhídrido acético, propiónico o butírico, BF_3, Na_2SO_4 o K_2SO_4 anhidro y un cloruro o bromuro anhidro de Mg^{2+}, Fe^{3+} o Zn^{2+}.

10. Sistema catalítico que consiste en un complejo metálico de fórmula

$$M(OR^8)_{4-n}X_n \qquad \text{(VII)}$$

en el que M es un catión metálico tetravalente seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf, R^8 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_{1-6}, X representa un átomo de Cl o F y el índice n representa un número entero desde 1 hasta 3;

y un co-componente que es un alquilo o anhídrido de ácido carboxílico aromático que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, BF_3 o una sal anhidra seleccionada del grupo que consiste en los sulfatos, cloruros y bromuros de un catión metálico, seleccionándose dicho catión metálico del grupo que consiste en Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Mg^{2+}, Ni^{2+} Ca^{2+} Zn^{2+} y Fe^{3+}.