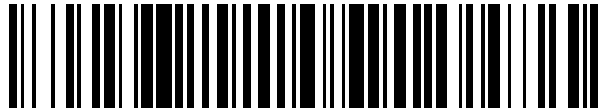


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 871**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/24** (2006.01)

**B01J 31/22** (2006.01)

**B01J 31/18** (2006.01)

**C07C 67/30** (2006.01)

**C07C 67/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2003 E 03750901 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 1554039**

54 Título: **Un sistema catalizador que comprende un ligando de 1,2-bis-(fosfin)metaloceno**

30 Prioridad:

**12.09.2002 GB 0221093**

**30.11.2002 GB 0228018**

**30.04.2003 GB 0309812**

**10.07.2003 GB 0316159**

**06.08.2003 WO PCT/GB03/03419**

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

**18.11.2013**

73 Titular/es:

**LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)**  
**Cumberland House, 15-17 Cumberland Place**  
**Southampton Hampshire SO15 2BG, GB**

72 Inventor/es:

**EASTHAM, GRAHAM y**  
**BUTLER, IAN**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 429 871 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

Un sistema catalizador que comprende un ligando de 1,2-bis-(fosfin)metaloceno

5 La presente invención se refiere a compuestos, en particular compuestos para catalizar la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados, a métodos de preparación de tales compuestos y al uso de tales compuestos para catalizar la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados.

10 La carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados utilizando monóxido de carbono en presencia de un sistema catalizador y un alcohol o agua para rendir el éster o el ácido carboxílico correspondientes, respectivamente, es bien conocida. Los sistemas catalizadores adecuados comprenden un metal del Grupo VIII (por ejemplo, paladio) y un ligando fosfina (por ejemplo, una alquil fosfina o un ligando fosfina bidentato como se divulga en el documento WO-A-9619434).

15 Otros sistemas catalizadores incluyen: complejos de grupos de fósforo orgánico de bidentato que tienen un grupo de puente que comprende un grupo de coordinación de un metal de transición con paladio, como se describe en el documento EP 0662467. Complejos de rodio con ligandos de ferrocenil fosfina como se describe en J. F. Ma y otros (J. Organometallic. Chem. 574, 148-154 (1999)) y W. R. Cullen y otros (Organometallics, 2, 714, (1983)). Complejos generales de metal de ferrocenil fosfina como se muestra en el documento WO 00/37478, y complejos de paladio que incorporan ligandos de ferrocenil y rutenocenil fosfina como se describe en H. C. L. Abbenhuis y otros (Organometallics, 14, 759 (1995)).

25 Si bien se han desarrollado sistemas catalizadores que muestran una estabilidad razonable durante el proceso de carbonilación y permiten el logro de tasas de reacción relativamente altas, todavía existe la necesidad de sistemas catalizadores mejorados. De manera adecuada, la presente invención intenta suministrar un catalizador mejorado para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados.

30 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto como se define en la reivindicación 1.

Tales compuestos son denominados aquí en lo sucesivo "los compuestos de la invención".

35 De preferencia, en un compuesto de la fórmula I cuando ambos K representan  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  y E representa  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ , entonces D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ .

40 Adecuadamente, los compuestos de la invención pueden catalizar la carbonilación de los compuestos insaturados, particularmente los compuestos etilénicamente insaturados en presencia de monóxido de carbono y un co-reactivo. En particular, los compuestos de la invención pueden ser empleados en las reacciones de hidroformilación, las reacciones de hidrocarboxilación, las reacciones de hidroesterificación y las reacciones de hidroamidación. Por ejemplo, los compuestos de la invención pueden catalizar la conversión de un compuesto etilénicamente insaturado en presencia de monóxido de carbono y un compuesto contentivo de un grupo hidroxilo al ácido carboxílico o éster correspondientes, respectivamente, dependiendo de la elección del compuesto contentivo del grupo hidroxilo utilizado (es decir, un ácido carboxílico si el compuesto contentivo del grupo hidroxilo es agua y un éster si el compuesto contentivo del grupo hidroxilo es un alcohol).

45 De manera conveniente, los compuestos de la invención pueden mostrar alta estabilidad bajo condiciones típicas de la reacción de carbonilación de manera que requieren de poco o ningún relleno. Convenientemente, los compuestos de la invención pueden incrementar la tasa de la reacción de carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado en comparación con los catalizadores conocidos. Convenientemente, los compuestos de la invención pueden promover altas tasas de conversión del compuesto etilénicamente insaturado, rindiendo así el producto deseado en alto rendimiento con poco o nada de impurezas. Como consecuencia, el empleo de los compuestos de la invención puede incrementar la viabilidad comercial de un proceso de carbonilación, tal como la carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado. Adecuadamente, los compuestos de la invención muestran típicamente un alto recambio catalítico en la carbonilación de un compuesto insaturado, particularmente un compuesto etilénicamente insaturado, en presencia de monóxido de carbono y un co-reactivo según se define en este documento.

50 Inesperadamente, se ha encontrado que, si los átomos de carbono de  $X^1$  y  $X^2$  unidos a  $Q^2$  y los átomos de carbono de  $X^3$  y  $X^4$  unidos a  $Q^1$  en el compuesto de la fórmula I no incluyen un átomo de hidrógeno, entonces eso produce típicamente un catalizador que muestra mayor recambio catalítico en la carbonilación de un compuesto insaturado en comparación con un compuesto comparable en el cual un átomo de carbono presente en  $X^1$  y/o  $X^2$ , y  $X^3$  y/o  $X^4$  se enlazan a  $Q^2$  y  $Q^1$ , respectivamente, incluye un átomo de hidrógeno. Más preferiblemente,  $Q^1$  está unido a un átomo de carbono terciario de ambos,  $X^3$  y  $X^4$ , y  $Q^2$  está unido a un átomo de carbono terciario de ambos,  $X^1$  y  $X^2$ . De manera similar, de estar presentes, los átomos de carbono de  $X^5$  y  $X^6$ , unidos a  $Q^3$ , de  $X^7$  y  $X^8$  unidos a  $Q^4$  y de  $X^9$  y  $X^{10}$  unidos a  $Q^5$  no incluyen un átomo de hidrógeno. Más preferiblemente,  $Q^3$ ,  $Q^4$  y  $Q^5$ , de estar presentes, son unidos a un átomo de carbono terciario de ambos  $X^5$  y  $X^6$ ,  $X^7$  y  $X^8$ , y  $X^9$  y  $X^{10}$  respectivamente.

De preferencia, R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup>, de estar presentes, cada uno independientemente representa hidrógeno, C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo opcionalmente sustituido, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo fenilo (donde el grupo fenilo es opcionalmente sustituido según se define aquí), trifluometilo o fenilo (donde el grupo fenilo es opcionalmente sustituido según se define aquí). Inclusive más preferiblemente, R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup>, de estar presentes, cada uno independientemente representa hidrógeno, C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo, que es opcionalmente sustituido según se define aquí, trifluometilo o fenilo opcionalmente sustituido. Aún más preferiblemente, R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup>, de estar presentes, cada uno independientemente representa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo o fenilo no sustituido que es opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo u OR<sup>19</sup>, donde R<sup>19</sup> representa hidrógeno o C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo. Más preferiblemente, R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup>, de estar presentes, cada uno independientemente representa hidrógeno o C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, especialmente metilo. Lo más preferiblemente, R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup>, de estar presentes, cada uno independientemente representa C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo no sustituido tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, especialmente metilo.

Alternativamente, o adicionalmente, uno o más de los grupos R<sup>1</sup> hasta R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> hasta R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> hasta R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> hasta R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> hasta R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> hasta R<sup>18</sup>, R<sup>31</sup> hasta R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> hasta R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> hasta R<sup>39</sup> o R<sup>40</sup> hasta R<sup>42</sup> (de estar presentes) junto con el átomo de carbono al cual se unen pueden formar, independientemente, estructuras alquilo cíclicas tales como 1-norbornilo o 1-norbornadienilo.

Alternativamente, o adicionalmente, uno o más de los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup>, R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup>, R<sup>37</sup> y R<sup>38</sup> o R<sup>40</sup> y R<sup>41</sup> (de estar presentes) junto con el átomo de carbono al cual se unen pueden formar independientemente una estructura de alquilo cíclica, preferiblemente una estructura alquilo cíclica C<sub>5</sub> hasta C<sub>7</sub>, tal como ciclohexilo y ciclopentilo, y R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>39</sup> y R<sup>42</sup> (de estar presentes) cada uno independientemente representa hidrógeno, alquilo inferior, trifluometilo o arilo como se define anteriormente, particularmente C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo no sustituido e hidrógeno, especialmente C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo no sustituido.

En una realización especialmente preferida, cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup>, de estar presente, no representa hidrógeno. Adecuadamente, tal disposición significa que Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup> están unidos a un átomo de carbono de X<sup>1</sup> hasta X<sup>10</sup> respectivamente, que no lleva átomos de hidrógeno.

De preferencia, R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>31</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>37</sup> y R<sup>40</sup> (de estar presentes), cada uno representa el mismo sustituyente que aquí se define; R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>38</sup> y R<sup>41</sup> (de estar presentes), cada uno representa el mismo sustituyente que se define aquí; y R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>39</sup> y R<sup>42</sup> (de estar presentes), cada uno representa el mismo sustituyente que aquí se define. Más preferiblemente, R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>31</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>37</sup> y R<sup>40</sup> (de estar presentes), cada uno representa el mismo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo, particularmente C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> alquilo no-sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo o ciclohexilo o trifluometilo; R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>35</sup>, R<sup>38</sup> y R<sup>41</sup> (de estar presentes), cada uno representa independientemente el mismo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo como se define anteriormente o trifluometilo; y R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>36</sup>, R<sup>39</sup> y R<sup>42</sup> (de estar presentes), cada uno representa independientemente el mismo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo como se define anteriormente o trifluometilo. Por ejemplo: R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>16</sup> (de estar presentes) cada uno representa metilo; R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup> y R<sup>17</sup> cada uno representa etilo (de estar presentes); y R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>18</sup> (de estar presentes) cada uno representa n-butilo o n-pentilo.

En una realización especialmente preferida de la presente invención cada grupo R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup> (de estar presente) representa el mismo sustituyente como se define anteriormente. De preferencia, cada grupo R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup> representa el mismo grupo C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo, particularmente C<sub>1</sub> hasta C<sub>6</sub> alquilo no sustituido, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo y ciclohexilo, o trifluometilo. Más preferiblemente, cada grupo R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup> representa C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no sustituido, particularmente metilo.

El término adamantilo, cuando se usa en la presente invención, significa un grupo adamantilo que puede estar unido a Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup>, respectivamente, en la posición 1 ó 2. Triciclo[3.3.1.1{3,7}] decilo es el nombre sistemático para un grupo adamantilo, adecuadamente Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup>, respectivamente, puede estar unido a la posición 1 ó la posición 2 de uno o dos grupos triciclo[3.3.1.1{3,7}] decilo. De preferencia, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, y Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup>, de estar presentes, es unido a un carbono terciario de uno o más grupos adamantilo. Adecuadamente, cuando el grupo adamantilo representa adamantilo insustituido, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, y Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup>, de estar presentes, están preferiblemente unidos en la posición 1 de uno o más grupos triciclo[3.3.1.1{3,7}] decilo, es decir, el átomo de carbono del grupo adamantilo no lleva átomo hidrógeno.

El grupo adamantilo puede comprender, opcionalmente, además de los átomos hidrógeno, uno o más sustituyente(s) seleccionado(s) a partir de alquilo inferior, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, halo, nitro, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, ciano, arilo, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -C(S)(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, -CF<sub>3</sub>, -P(R<sup>56</sup>)R<sup>57</sup>, -PO(R<sup>58</sup>)(R<sup>59</sup>), -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -PO(OR<sup>60</sup>)(OR<sup>61</sup>) o -SO<sub>3</sub>R<sup>62</sup>, donde R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, alquilo inferior, ciano y arilo son como se definen anteriormente y R<sup>56</sup> hasta R<sup>62</sup> representan, cada uno independientemente, hidrógeno, alquilo inferior, arilo o Het.

Adecuadamente, cuando el grupo adamantilo es sustituido con uno o más sustituyentes como se definen anteriormente, los sustituyentes altamente preferidos incluyen C<sub>1</sub> hasta C<sub>8</sub> alquilo, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, fenilo, -C(O)OR<sup>22</sup>, fluoro, -SO<sub>3</sub>H, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -P(R<sup>56</sup>)R<sup>57</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, y -PO(R<sup>58</sup>)(R<sup>59</sup>), -CF<sub>3</sub>, donde R<sup>19</sup> representa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido o fenilo, R<sup>20</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, cada uno independientemente, hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido, R<sup>56</sup> hasta R<sup>53</sup>, cada R<sup>56</sup> independientemente representa C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido o fenilo.

De manera adecuada, el grupo adamantilo puede comprender, además de los átomos hidrógeno, hasta 10 sustituyentes como se definen anteriormente, preferiblemente hasta 5 sustituyentes como se definen anteriormente, más preferiblemente hasta 3 sustituyentes como se definen anteriormente. De manera adecuada, cuando el grupo adamantilo comprende, además de los átomos hidrógeno, uno o más sustituyentes como se definen aquí anteriormente, de preferencia cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes preferidos son C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido y trifluometilo, particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido tal como metilo. Un grupo adamantilo altamente preferido comprende los átomos de hidrógeno únicamente, es decir, el grupo adamantilo es no sustituido.

De preferencia, cuando más de un grupo adamantilo está presente en un compuesto de la fórmula I, cada grupo adamantilo es idéntico.

Con el término 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}] decilo se quiere decir un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen, un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen, un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> junto con Q<sup>3</sup> al cual se unen, un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X<sup>7</sup> y X<sup>8</sup> junto con Q<sup>4</sup> al cual se unen y un grupo 2-fosfa-adamantilo formado por la combinación de X<sup>9</sup> y X<sup>10</sup> junto con Q<sup>5</sup> al cual se unen, donde Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup> está en la posición 2 del grupo adamantilo del cual forma parte integral y cada uno de Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup> representa fósforo.

El grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}] decilo (referido como grupo 2-fosfa-adamantilo en la presente) puede comprender, opcionalmente, además de los átomos de hidrógeno, uno o más sustituyente(s). Los sustituyentes adecuados incluyen aquellos sustituyentes como se definen aquí anteriormente con respecto a los grupos adamantilo. Los sustituyentes altamente preferidos incluyen alquilo inferior, particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido, especialmente metilo, trifluometilo, -OR<sup>19</sup>, donde R<sup>19</sup> es como se define aquí anteriormente, particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido o arilo, y 4-dodecilfenilo. Cuando el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye más de un sustituyente, preferiblemente cada sustituyente es idéntico.

De preferencia, el grupo 2-fosfa-adamantilo es sustituido en una o más de las posiciones 1, 3, 5 ó 7 con un sustituyente como se define aquí anteriormente. Más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo es sustituido en una o más de las posiciones 1, 3 y 5. Adecuadamente, tal disposición significa que el átomo fósforo del grupo 2-fosfa-adamantilo está unido a los átomos de carbono en el esqueleto adamantilo sin tener átomos de hidrógeno. Más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo es sustituido en cada una de las posiciones 1, 3, 5 y 7. Cuando el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye más de 1 sustituyente, preferiblemente cada sustituyente es idéntico. Los sustituyentes especialmente preferidos son C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido y trifluometilo, particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido tal como metilo.

De preferencia, el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye heteroátomos adicionales, diferentes al átomo 2-fósforo, en el esqueleto 2-fosfa-adamantilo. Los heteroátomos adicionales adecuados incluyen los átomos oxígeno y azufre, especialmente los átomos oxígeno. Más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye uno o más heteroátomo(s) adicional(es) en las posiciones 6, 9 y 10. Aún más preferiblemente, el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye un heteroátomo adicional en cada una de las posiciones 6, 9 y 10. Todavía más preferiblemente, cuando el grupo 2-fosfa-adamantilo incluye dos o más heteroátomos adicionales en el esqueleto 2-fosfa-adamantilo, cada uno de los heteroátomos adicionales son idénticos. Un grupo 2-fosfa-adamantilo especialmente preferido, que puede ser opcionalmente sustituido con uno o más sustituyente(s) aquí definidos, incluye un átomo de oxígeno en cada una de las posiciones 6, 9 y 10 del esqueleto 2-fosfa-adamantilo.

Los grupos 2-fosfa-adamantilo altamente preferidos como se definen aquí anteriormente incluyen el grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo, el grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo, el grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluometil)-6,9,10-trioxadamantilo y el grupo 2-fosfa-1,3,5-tri(trifluometil)-6,9,10-trioxadamantilo. Más preferiblemente, el 2-fosfa-adamantilo es seleccionado a partir del grupo el grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxadamantilo o el grupo 2-fosfa-1,3,5-trimetil-6,9,10-trioxadamantilo.

De preferencia, cuando más de un grupo 2-fosfa-adamantilo está presente en un compuesto de la fórmula I, cada grupo 2-fosfa-adamantilo es idéntico.

El término congresilo, cuando se emplea aquí, significa un grupo congresilo (también conocido como grupo diamantilo) que puede estar unido a Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup>, respectivamente. De preferencia, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> y Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup>, de estar presente, está unido a uno de los átomos de carbono terciario de los grupos congresilo. Adecuadamente, cuando el grupo congresilo es insustituido, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> y Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup>, de estar presente, están preferiblemente unidos a la posición 1 de uno o más grupos congresilo.

El grupo congresilo puede comprender, opcionalmente, además de los átomos de hidrógeno, uno o más sustituyente(s). Los sustituyentes adecuados incluyen aquellos sustituyentes como se definen aquí con respecto del grupo adamantilo. Los sustituyentes altamente preferidos incluyen los grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituído, particularmente metilo, y trifluometilo. Más preferiblemente, el grupo congresilo es insustituído y comprende únicamente los átomos hidrógeno.

De preferencia, cuando más de un grupo congresilo está presente en un compuesto de la fórmula I, cada grupo congresilo es idéntico.

Cuando uno o más sistemas de anillo de la fórmula Ia, Ib, Ic, Id o le está(n) presente(s) en un compuesto de la fórmula I, tal disposición significa que Q<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup> del sistema de anillo de la fórmula Ia a le, respectivamente, no está unido a un átomo de carbono que lleva un átomo hidrógeno. Preferiblemente, R<sup>50</sup> hasta R<sup>53</sup> cada uno independientemente representa C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no sustituido. Más preferiblemente, R<sup>50</sup> hasta R<sup>53</sup> cada uno representa el mismo grupo que aquí se define, particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no-sustituido, especialmente metilo.

De preferencia, R<sup>49</sup> y R<sup>54</sup> representan el mismo grupo como se define aquí anteriormente, especialmente hidrógeno.

De preferencia, cuando uno o más sistemas de anillo de la fórmula Ia hasta le están presentes en un compuesto de la fórmula I, Y<sup>1</sup> hasta Y<sup>5</sup> son idénticos. Preferiblemente, cuando más de un sistema de anillo de las fórmulas Ia hasta le se encuentra presente en un compuesto de la fórmula I, cada sistema de anillo es idéntico.

Las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen aquellas en las cuales:

X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>) (R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>) (R<sup>6</sup>), X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>) (R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>) (R<sup>12</sup>);

X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>) (R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa adamantilo, X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>) (R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa adamantilo;

X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>) (R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa congresilo, X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>) (R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa congresilo;

X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>) (R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>) (R<sup>6</sup>), y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib o un grupo 2-fosfa adamantilo;

X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>) (R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa adamantilo, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib o un grupo 2-fosfa adamantilo;

X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>) (R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa congresilo, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib o un grupo 2-fosfa adamantilo;

X<sup>1</sup> hasta X<sup>4</sup> cada uno independientemente representa adamantilo;

X<sup>1</sup> hasta X<sup>4</sup> cada uno independientemente representa congresilo;

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> cada uno independientemente representa adamantilo y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> cada uno independientemente representa congresilo;

X<sup>1</sup> y X<sup>3</sup> independientemente representan adamantilo y X<sup>2</sup> y X<sup>4</sup> cada uno independientemente representa congresilo;

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> independientemente representan adamantilo, X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>);

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> independientemente representan congresilo, X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>);

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> independientemente representan adamantilo, y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib o un grupo 2-fosfa adamantilo;

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> independientemente representan congresilo, y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib o un grupo 2-fosfa adamantilo;

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia, y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib;

X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo, y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo.

Las realizaciones altamente preferidas de la presente invención incluyen aquellas en las cuales:

X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>) (R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>) (R<sup>6</sup>), X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>) (R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>) (R<sup>12</sup>);

$X^1$  representa  $CR^1(R^2)$  ( $R^3$ ),  $X^2$  representa adamantilo,  $X^3$  representa  $CR^7(R^8)$  ( $R^9$ ) y  $X^4$  representa adamantilo;

$X^1$  representa  $CR^1(R^2)$  ( $R^3$ ),  $X^2$  representa congresilo,  $X^3$  representa  $CR^7(R^8)$  ( $R^9$ ) y  $X^4$  representa congresilo;

5  $X^1$  hasta  $X^4$  cada uno independientemente representa adamantilo;

$X^1$  hasta  $X^4$  cada uno independientemente representa congresilo;

10  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia, y  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib;

$X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo, y  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo.

15 Preferiblemente, en un compuesto de la fórmula I,  $X^1$  es idéntico a  $X^3$  y  $X^2$  es idéntico a  $X^4$ . Más preferiblemente,  $X^1$  es idéntico a  $X^3$  y  $X^5$ ,  $X^7$  y  $X^9$ , de estar presente, y  $X^2$  es idéntico a  $X^4$  y  $X^6$ ,  $X^8$  y  $X^{10}$  de estar presente. Todavía más preferiblemente  $X^1$  hasta  $X^4$  son idénticos. Aún más preferiblemente  $X^1$  hasta  $X^9$  son idénticos a cada uno de  $X^6$  hasta  $X^{10}$  de estar presente.

20 De preferencia, en el compuesto de la fórmula I,  $X^1$  y  $X^2$  representan sustituyentes idénticos,  $X^3$  y  $X^4$  representan sustituyentes idénticos,  $X^5$  y  $X^6$ , de estar presentes, representan sustituyentes idénticos,  $X^7$  y  $X^8$ , de estar presentes, representan sustituyentes idénticos, y  $X^9$  y  $X^{10}$ , de estar presentes, representan sustituyentes idénticos.

En una realización particular preferida K en un compuesto de la fórmula I representa hidrógeno.

25 En una realización alternativa, cuando K no representa hidrógeno, K representa  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ . Preferiblemente,  $X^5$  es idéntico a  $X^3$  o  $X^1$ , y  $X^6$  es idéntico a  $X^2$  o  $X^4$ . Más preferiblemente,  $X^5$  es idéntico a ambos  $X^3$  y  $X^1$ , y  $X^6$  es idéntico a ambos  $X^2$  y  $X^4$ . Aún más preferiblemente,  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  es idéntico a  $-A_1-Q^2(X^1)X^2$  o  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ . Más preferiblemente,  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  es idéntico a ambos,  $-A_1-Q^2(X^1)X^2$  o  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$

30 Más preferiblemente, K representa hidrógeno en un compuesto de la fórmula I.

De preferencia, en el compuesto de la fórmula I, D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ , hidrógeno, alquilo inferior,  $CF_3$ , fenilo o alquilfenilo inferior, y E representa  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ , hidrógeno, alquilo inferior,  $CF_3$ , fenilo o alquilfenilo inferior, o D y E junto con los carbonos del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ , hidrógeno, fenilo,  $C_1-C_6$  alquilfenilo,  $C_1-C_6$  alquilo insustituido, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo o  $CF_3$ ; E representa  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ , hidrógeno, fenilo,  $C_1-C_6$  alquilfenilo,  $C_1-C_6$  alquilo insustituido, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo o  $CF_3$ ; o ambos, D y E, junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo a los cuales se unen forman un anillo fenilo que es opcionalmente sustituido con uno o más grupos seleccionados a partir de fenilo,  $C_1-C_6$  alquilfenilo,  $C_1-C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ .

45 Preferiblemente, cuando D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, D representa  $C_1$  hasta  $C_6$  alquilo no sustituido, preferiblemente el  $C_1$  hasta  $C_6$  alquilo no sustituido es, por ejemplo: metilo, etilo, propilo, butilo, ventilo y hexilo. Cuando E representa  $C_1$  hasta  $C_6$  alquilo no sustituido, preferiblemente el  $C_1$  hasta  $C_6$  alquilo no sustituido es, por ejemplo: metilo, etilo, propilo, butilo, ventilo y hexilo.

50 Adecuadamente, cuando D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo opcionalmente sustituido, el metal M o el catión del mismo se une a un sistema de anillo indenilo.

En una realización particularmente preferida, D en un compuesto de la fórmula I, representa hidrógeno.

55 En una realización alternativa en la cual D no representa hidrógeno, D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ . De preferencia,  $X^8$  es idéntico a  $X^4$  o  $X^2$  y  $X^7$  es idéntico a  $X^1$  o  $X^3$ . Más preferiblemente,  $X^8$  es idéntico a ambos  $X^4$  y  $X^2$ , y  $X^7$  es idéntico a  $X^1$  y  $X^3$ . Aún más preferiblemente,  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$  es idéntico a  $-A_1-Q^2(X^1)X^2$  o  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ . Todavía más preferiblemente,  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$  es idéntico a ambos,  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$  o  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  de estar presente.

En una realización preferida, E en un compuesto de la fórmula I representa hidrógeno.

60 En una realización alternativa en la cual E no representa hidrógeno, E representa  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ . De preferencia,  $X^{10}$  es idéntico a  $X^4$  o  $X^2$ , y  $X^9$  es idéntico a  $X^1$  o  $X^3$ . Más preferiblemente,  $X^{10}$  es idéntico a ambos,  $X^4$  y  $X^2$ , y  $X^9$  es idéntico a  $X^1$  y  $X^3$ . Aún más preferiblemente,  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$  es idéntico a  $-A_1-Q^2(X^1)X^2$  o  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ . Todavía más preferiblemente,  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$  es idéntico tanto a  $-A_1-Q^2(X^1)X^2$  y  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$  como a  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  y  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$  de estar presente.

65

Preferiblemente, en el compuesto de la fórmula I, cuando D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen no forman un anillo fenilo opcionalmente sustituido, cada uno de K, D y E representa un sustituyente idéntico.

- 5 En una realización alternativa preferida, D y E junto con los carbonos del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido.

Las realizaciones altamente preferidas de los compuestos de la fórmula I incluyen aquellas en las cuales:

- 10 K, D y E son sustituyentes idénticos como se definen en este documento, particularmente cuando K, D y E representan hidrógeno;

K representa hidrógeno, y D y E junto con los carbonos del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

- 15 K representa  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  como se define en la presente y ambos D y E representan H;

K representa  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  como se define en la presente y D y E, junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

- 20 K representa  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ , D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ , y E representa  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ .

Los compuestos especialmente preferidos de la fórmula I incluyen aquellos en los cuales ambos, D y E, representan hidrógeno o D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo a los cuales se unen forman un anillo fenilo insustituido, particularmente aquellos compuestos en los cuales ambos, D y E, representan hidrógeno.

En el compuesto de la fórmula I,  $A_1$  y  $A_2$ , y  $A_3$ ,  $A_4$  y  $A_5$  (de estar presentes) pueden estar opcionalmente sustituidos como se define aquí anteriormente, por ejemplo con grupos alquilo inferiores. Adecuadamente,  $A_1$  y  $A_2$ , y  $A_3$ ,  $A_4$  y  $A_5$  (de estar presentes) pueden incluir un átomo de carbono quiral. De preferencia, los grupos a los cuales  $A_1$  hasta  $A_5$  pueden representar son no-sustituidos. Más preferiblemente, cada uno de  $A_1$  y  $A_2$ , y  $A_3$ ,  $A_4$  y  $A_5$  (de estar presente) representa el mismo alquilo inferior que el aquí definido, particularmente  $-CH_2-$ .

En el compuesto de la fórmula I, preferiblemente cada  $Q^1$  y  $Q^2$ , y  $Q^3$ ,  $Q^4$  y  $Q^5$  (de estar presente) son iguales.

35 Se apreciará por los expertos en la técnica que los compuestos de la fórmula I (denominados (b) anteriores) pueden funcionar como ligandos que coordinan con el metal del Grupo VIII B o un compuesto del mismo (referido como (a) anterior) para formar los compuestos de la invención. Típicamente, el metal del Grupo VIII B o el compuesto del mismo (a) se coordina con el uno o más átomo(s) de fósforo, arsénico y/o antimonio del compuesto de la fórmula I. Es de apreciar que los compuestos de la fórmula I pueden ser denominados, en general, "metalocenos".

40 Adecuadamente,  $L_1$  representa un grupo ciclopentadienilo o indenilo opcionalmente sustituido, de tal manera que los compuestos de la fórmula I pueden contener dos anillos ciclopentadienilo, dos anillos indenilo o un anillo indenilo y uno ciclopentadienilo (cada uno de cuyos sistemas de anillo puede ser opcionalmente sustituido como se define aquí). Dichos compuestos pueden ser denominados "compuestos de intercalación", ya que el metal M o catión metal del mismo queda intercalado entre los dos sistemas de anillo. Los respectivos sistemas de anillo ciclopentadienilo y/o indenilo pueden ser sustancialmente coplanarios uno respecto al otro o pueden estar inclinados uno respecto al otro (comúnmente denominados metalocenos curvados).

50 Cuando  $L_1$  representa un anillo ciclopentadienilo o indenilo cada uno de los cuales es opcionalmente sustituido por uno o más sustituyente(s), preferiblemente dichos sustituyentes se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo inferior, halo, ciano, nitro,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-C(S)(R^{27})R^{28}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$ ,  $-CF_3$  o ferrocenilo (por medio del cual se quiere decir que el anillo ciclopentadienilo, indenilo o arilo al cual  $L_1$  puede representar está unido directamente al anillo ciclopentadienilo del grupo ferrocenilo), donde  $R^{19}$  hasta  $R^{30}$  es como se define aquí. Cuando el anillo ciclopentadienilo o indenilo al cual puede representar  $L_1$  es sustituido, está sustituido más preferiblemente con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido, halo, ciano,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ , donde  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  y  $R^{24}$  cada uno representa independientemente hidrógeno o  $C_1$ - $C_6$  alquilo. Cuando el anillo ciclopentadienilo o indenilo al cual puede representar  $L_1$  es sustituido, está sustituido todavía más preferiblemente con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido.

60 Cuando  $L_1$  representa ciclopentadienilo o indenilo, de preferencia, los grupos ciclopentadienilo o indenilo son insustituidos. Más preferiblemente,  $L_1$  representa ciclopentadienilo o indenilo, cada uno de cuyos anillos son insustituidos. Todavía más preferiblemente,  $L_1$  representa ciclopentadienilo insustituido.

65 De manera adecuada, el metal M o catión metal del mismo en los compuestos de la fórmula I está típicamente unido al (los) anillo(s) ciclopentadienilo y/o el resto ciclopentadienilo del (los) anillo(s) indenilo, de estar presente(s).

Típicamente, el anillo ciclopentadienilo o el resto ciclopentadienilo del anillo indenilo muestra una modalidad de enlace pentahapto con el metal; sin embargo, otras modalidades de enlace entre el anillo ciclopentadienilo o el resto ciclopentadienilo del anillo indenilo y el metal, tal como coordinación trihapto, también están abarcadas por el alcance de la presente invención.

5 Más preferiblemente, en un compuesto de la fórmula I,  $L_1$  es como se define aquí anteriormente, particularmente ciclopentadienilo insustituido.

10 Por medio del término "M representa un metal del Grupo VIB o VIIIB" en un compuesto de la fórmula I, se incluye metales tales como Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru y Rh. A los fines de evitar dudas, las referencias a los metales del Grupo VIB o VIIIB aquí incluyen metales de los Grupos 6, 8, 9 y 10 en la nomenclatura de la tabla periódica moderna.

15 Con el término "catión metal del mismo" se quiere decir que el metal (M) del Grupo VIB o VIIIB en el compuesto de la fórmula I como se define aquí tiene una carga positiva. Adecuadamente, el catión metal puede ser en forma de una sal o puede comprender aniones débilmente coordinados derivados de halo, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos alcanoicos inferiores (hasta  $C_{12}$ ) tales como ácido acético y ácido propiónico; ácidos sulfónicos tales como ácido metano sulfónico; ácido cloro sulfónico; ácido fluosulfónico; ácido trifluometano sulfónico; ácido benceno sulfónico; ácido naftaleno sulfónico; ácido tolueno sulfónico, por ejemplo, ácido p-toluen sulfónico; ácido t-butilo sulfónico; y  
20 ácido 2-hidroxiopropano sulfónico; resinas sulfonadas de intercambio de ión; ácido perhálico tal como el ácido perclórico; ácido carboxílico perfluorado tal como ácido tricloroacético y ácido trifluoacético; ácido ortofosfórico; ácido fosfónico tal como ácido benceno fosfónico y los ácidos derivados de las interacciones entre los ácidos Lewis y los ácidos Broenstred. Otras fuentes que pueden suplir los aniones adecuados incluyen los derivados tetrafenil borato.

25 De manera adecuada, M representa un metal del Grupo VIB o VIIIB. En otras palabras, el recuento total de electrón para el metal M es 18.

30 De preferencia, en el compuesto de la fórmula I, M representa Cr, Mo, Fe, Co o Ru o un catión metal del mismo. Aún más preferiblemente, M representa Cr, Fe, Co o Ru o un catión metal del mismo. Más preferiblemente, M es seleccionado a partir del grupo que consta de un metal del Grupo VIIIB o un catión metal del mismo. Un metal del Grupo VIIIB especialmente preferido es Fe. Aunque el metal M como se define aquí anteriormente puede ser en forma catiónica, preferiblemente no lleva esencialmente ninguna carga residual debido a la coordinación con  $L_1$  como se define aquí anteriormente.

35 El término "arilo", cuando se utiliza aquí, incluye los grupos carbocíclicos aromáticos de seis hasta diez miembros, tales como fenilo y naftilo, cuyos grupos son opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyente(s) seleccionado(s) a partir de arilo, alquilo inferior (cuyo grupo alquilo puede el mismo ser opcionalmente sustituido o terminado como se define a continuación), Het, halo, ciano, nitro,  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$  o  $-C(S)(R^{27})R^{28}$ , donde  $R^{19}$  hasta  $R^{30}$ , cada uno independientemente  
40 representa hidrógeno, arilo o alquilo inferior (cuyo grupo alquilo puede é mismo ser opcionalmente sustituido o terminado como se define debajo). Los grupos arilo preferidos a los cuales k, D, E,  $R^1$  hasta  $R^{55}$  y  $L_1$  pueden representar y a los cuales adamantilo, 2-fosfa-adamantilo, congresilo y alquilo inferior pueden sustituir incluyen fenilo, que es opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo (cuyo grupo alquilo mismo puede ser opcionalmente sustituido o terminado como se define más adelante),  $OR^{19}$ ,  $R^{19}$ , halo y  $NR^{23}(R^{24})$ , donde  $R^{19}$ ,  $R^{23}$  y  $R^{24}$  representan, independientemente, hidrógeno o alquilo inferior. Además, los grupos arilo preferidos incluyen fenilo que es opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido,  $OR^{19}$  donde  $R^{19}$  representa hidrógeno o  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido, particularmente  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido.

50 El término "Het", cuando aquí se utiliza, incluye los sistemas de anillo de cuatro hasta doce miembros, preferiblemente desde cuatro hasta diez miembros, cuyos anillos contienen uno o más heteroátomo(s) seleccionados a partir de nitrógeno, oxígeno, azufre y las mezclas de los mismos, y cuyos anillos contienen uno o más dobles enlaces o son no aromáticos, parcialmente aromáticos o completamente aromáticos en carácter. Los sistemas de anillo pueden ser monocíclicos, bicíclicos o fusionados. Cada grupo "Het" identificado aquí es  
55 opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo inferior (cuyo grupo alquilo puede él mismo ser opcionalmente sustituido o terminado como se define a continuación),  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$  o  $-C(S)(R^{27})R^{28}$ , donde  $R^{19}$  hasta  $R^3$ , cada uno independientemente representa hidrógeno, arilo o alquilo inferior (cuyo grupo alquilo puede él mismo ser opcionalmente sustituido o terminado como se define debajo). El término "Het" incluye, de este modo, los grupos  
60 tales como azetidínilo, pirrolidinilo, imidazolilo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidínilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede ser en un átomo de carbono del anillo Het o, cuando sea adecuado, en uno o más de los heteroátomos.

65 Los grupos "Het" también pueden ser en forma de un óxido N.



El término "alquilo inferior" cuando se utiliza aquí, significa C<sub>1</sub> hasta C<sub>10</sub> alquilo e incluye los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y heptilo. Salvo que se especifique de otro modo, los grupos alquilo pueden, cuando haya un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o parte cíclico / acíclico, y/o ser sustituido o terminado por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup> o -C(S)(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, arilo o Het, donde R<sup>19</sup> hasta R<sup>30</sup>, cada uno independientemente representa hidrógeno, arilo o alquilo inferior y/o es interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o azufre o por grupos silano o dialquilsilicio.

Los grupos alquilo inferiores a los cuales R<sup>1</sup> hasta R<sup>62</sup>, K, D, E y L<sub>2</sub> pueden representar y a los cuales arilo, Het y L<sub>1</sub> pueden sustituir pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, ser saturados o insaturados, ser cíclicos, acíclicos o parte cíclico / acíclico y/o ser interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o azufre, o por grupos silano o dialquilsilicio y/o ser sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, -C(O)R<sup>21</sup>, -C(O)OR<sup>22</sup>, -N(R<sup>23</sup>)R<sup>24</sup>, -C(O)N(R<sup>25</sup>)R<sup>26</sup>, -SR<sup>29</sup>, -C(O)SR<sup>30</sup>, -C(S)N(R<sup>27</sup>)R<sup>28</sup>, arilo o Het, donde R<sup>19</sup> hasta R<sup>30</sup>, cada uno independientemente representa hidrógeno, arilo o alquilo inferior.

De manera similar, el término "alquileo inferior" en el cual A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, y A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> y A<sub>5</sub> (de estar presentes) representan en un compuesto de la fórmula I, cuando se utiliza aquí, incluye los grupos C<sub>1</sub> hasta C<sub>10</sub> que pueden ser unidos en dos sitios en el grupo y es de otro modo definido de la misma manera que el "alquilo inferior".

Los grupos halo, que L<sub>2</sub> puede representar y con el cual los grupos antes mencionados pueden estar sustituidos o terminados, incluyen fluoro, cloro, bromo y yodo.

Cuando un compuesto de la fórmula (I) contiene un grupo alqueno, también puede ocurrir el cis (E) y trans (Z) isomerismo. La presente invención incluye los estereoisómeros individuales de los compuestos de la fórmula (I) y, cuando sea adecuado, las formas tautoméricas individuales de los mismos, junto con las mezclas de los mismos. La separación de los diastereoisómeros o cis y trans isómeros puede ser lograda mediante técnicas convencionales, por ejemplo cristalización fraccionada, cromatografía o H.P.L.C. de una mezcla estereoisomérica de un compuesto de la fórmula (I) o una sal adecuada o derivado de la misma. Un enantiómero individual de un compuesto de la fórmula (I) también puede ser preparado a partir del intermedio ópticamente puro correspondiente o mediante resolución, tal como por H.P.L.C. del racemato correspondiente utilizando un soporte quiral adecuado o mediante cristalización fraccionada del racemato correspondiente con un ácido o base ópticamente activo, según sea adecuado.

Todos los estereoisómeros se incluyen dentro del alcance de la invención.

Los metales del Grupo VIII B adecuados o un compuesto de los mismos, que pueden ser combinados con un compuesto de la fórmula I formando así los compuestos de la invención incluyen cobalto, níquel, paladio, rodio y platino. De preferencia, el metal del Grupo VIII B es paladio o un compuesto del mismo. Los compuestos adecuados de dichos metales del Grupo VIII B incluyen sales de dichos metales con, o compuestos que comprenden aniones débilmente coordinados derivados de, ácido nítrico; ácido sulfúrico; ácidos alcanóicos inferiores (hasta C<sub>12</sub>) tales como ácido acético y ácido propiónico; ácidos sulfónicos tales como ácido metano sulfónico, ácido clorosulfónico, ácido fluosulfónico, ácido trifluometano sulfónico, ácido benceno sulfónico, ácido naftaleno sulfónico, ácido tolueno sulfónico, por ejemplo, ácido p-tolueno sulfónico, ácido t-butilo sulfónico y ácido 2-hidroxiopropano sulfónico; resinas de intercambio de ión sulfonadas; ácido perhálido tal como el ácido perclórico; ácido carboxílico perfluorado tal como el ácido tricloroacético y el ácido trifluoroacético; ácido ortofosfórico; ácido fosfónico tal como ácido benceno fosfónico; y los ácidos derivados de las interacciones entre los ácidos de Lewis y los ácidos Brønsted. Las otras fuentes, que pueden suplir aniones adecuados, incluyen los derivados tetrafenil borato. Adicionalmente, el paladio de valencia cero con ligando lábil, por ejemplo tri(dibencilidenoacetona) dipaladio, puede ser utilizado. De preferencia, se emplean metales del Grupo VIII B con valencia cero con ligandos lábiles.

Adecuadamente, los compuestos de la invención, cuando se emplean para catalizar la carbonilación de los compuestos etilénicamente insaturados, incluyen una fuente de aniones. Convenientemente, la fuente de aniones puede ser derivada combinando un compuesto del Grupo VIII B como se describe en el párrafo precedente con un compuesto de la fórmula I. Alternativamente, o adicionalmente, una fuente separada de aniones como se menciona anteriormente puede ser agregada a los compuestos de la presente invención. De preferencia, la fuente de aniones son derivadas a partir de un ácido que tiene un pKa menor que 4, más preferiblemente un pKa menor que 3, según se mide a 18° C en una solución acuosa.

Los compuestos especialmente preferidos de la fórmula I incluyen aquellos en los cuales:

(1) X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>), X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), donde cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>12</sup> representa independientemente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>12</sup> es idéntico, especialmente donde cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>12</sup> representa C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, particularmente metilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

K, D y E son iguales y representan hidrógeno o  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

5  $Q^1$  y  $Q^2$  ambos representan fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

10 (2)  $X^1$  representa  $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ ,  $X^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ ,  $X^3$  representa  $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ ,  $X^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ , K representa  $-\text{CH}_2-\text{Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ , donde  $X^5$  representa  $\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})$  y  $X^6$  representa  $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$ , donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{18}$  representa independientemente  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{18}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{18}$  representa  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$Q^1$ ,  $Q^2$  y  $Q^3$  cada uno representa fósforo;

20 D y E son iguales y representan hidrógeno o  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

M representa Fe;

25  $n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

(3)  $X^1$  representa  $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ ,  $X^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ ,  $X^3$  representa  $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ ,  $X^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ , K representa  $-\text{CH}_2-\text{Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ , donde  $X^5$  representa  $\text{CR}^{13}(\text{R}^{14})(\text{R}^{15})$  y  $X^6$  representa  $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$ ;

30 cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{18}$  representa independientemente  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{18}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{18}$  representa  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

35  $Q^1$ ,  $Q^2$  y  $Q^3$  cada uno representa fósforo;

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

40 M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

45 (4)  $X^1$  representa  $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ ,  $X^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ ,  $X^3$  representa  $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ ,  $X^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ , donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{12}$  representa independientemente  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{12}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{12}$  representa  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

50  $Q^1$  y  $Q^2$  ambos representan fósforo;

K representa hidrógeno o  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo, particularmente hidrógeno;

55 D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

60 (5)  $X^1$  representa  $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ ,  $X^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ ,  $X^3$  representa  $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ ,  $X^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ , K representa  $-\text{CH}_2-\text{Q}^5(\text{X}^9)\text{X}^{10}$ , donde  $X^9$  representa  $\text{CR}^{37}(\text{R}^{38})(\text{R}^{39})$  y  $X^{10}$  representa  $\text{CR}^{40}(\text{R}^{41})(\text{R}^{42})$ ;

65 cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{37}$  hasta  $\text{R}^{42}$  representa independientemente  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{37}$  hasta  $\text{R}^{42}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^1$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{37}$  hasta  $\text{R}^{42}$  representa  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

- A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son iguales y representan -CH<sub>2</sub>-;
- Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> y Q<sup>5</sup> cada uno representa fósforo;
- 5 D y K son iguales y representan hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;
- M representa Fe;
- n = 1 y L<sub>1</sub> representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y m = 0.
- 10 (6) X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>), X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), K representa -CH<sub>2</sub>-Q<sup>3</sup>(X<sup>5</sup>)X<sup>6</sup>, donde X<sup>5</sup> representa CR<sup>13</sup>(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>) y X<sup>6</sup> representa CR<sup>16</sup>(R<sup>17</sup>)(R<sup>18</sup>);
- 15 D representa -CH<sub>2</sub>-Q<sup>4</sup>(X<sup>7</sup>)X<sup>8</sup>, donde R<sup>7</sup> representa CR<sup>31</sup>(R<sup>32</sup>)(R<sup>33</sup>) y X<sup>8</sup> representa CR<sup>34</sup>(R<sup>35</sup>)(R<sup>36</sup>);
- E representa -CH<sub>2</sub>-Q<sup>5</sup>(X<sup>9</sup>)X<sup>10</sup>, donde X<sup>9</sup> representa CR<sup>37</sup>(R<sup>38</sup>)(R<sup>39</sup>) y X<sup>10</sup> representa CR<sup>40</sup>(R<sup>41</sup>)(R<sup>42</sup>);
- cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup> representa independientemente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup> es idéntico, especialmente donde cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup> representa C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, particularmente metilo;
- 20 A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son iguales y representan -CH<sub>2</sub>-;
- 25 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup> cada uno representa fósforo;
- M representa Fe;
- n = 1 y L<sub>1</sub> representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y m = 0.
- 30 (7) X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> representan, independientemente, adamantilo, especialmente donde X<sup>1</sup> hasta X<sup>4</sup> representa el mismo grupo adamantilo;
- A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son iguales y representan -CH<sub>2</sub>-;
- 35 K, D y E son iguales y representan hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;
- Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> ambos representan fósforo;
- 40 M representa Fe;
- n = 1 y L<sub>1</sub> representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y m = 0.
- 45 (8) X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> representan, independientemente, adamantilo, especialmente donde X<sup>1</sup> hasta X<sup>4</sup> representan el mismo grupo adamantilo;
- 50 K representa -CH<sub>2</sub>-Q<sup>3</sup>(X<sup>5</sup>)X<sup>6</sup>, donde X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> representan independientemente adamantilo, especialmente donde X<sup>1</sup> hasta X<sup>6</sup> representan el mismo grupo adamantilo;
- A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son iguales y representan -CH<sub>2</sub>-;
- 55 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> y Q<sup>3</sup> cada uno representa fósforo;
- D y E son iguales y representan hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;
- M representa Fe;
- n = 1 y L<sub>1</sub> representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y m = 0.
- 60 (9) X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> representan, independientemente, adamantilo, especialmente donde X<sup>1</sup> hasta X<sup>4</sup> representan el mismo grupo adamantilo;
- 65 K representa -CH<sub>2</sub>-Q<sup>3</sup>(X<sup>5</sup>)X<sup>6</sup>, donde X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> representan independientemente adamantilo, especialmente donde X<sup>1</sup> hasta X<sup>6</sup> representan el mismo grupo adamantilo;
- A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> son iguales y representan -CH<sub>2</sub>-;

$Q^1, Q^2$  y  $Q^3$  cada uno representa fósforo;

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

5 M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

10 (10)  $X^1, X^2, X^3$  y  $X^4$  representan, independientemente, adamantilo, especialmente donde  $X^1$  hasta  $X^4$  representa el mismo grupo adamantilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-CH_2-$ ;

15  $Q^1$  y  $Q^2$  ambos representan fósforo;

K representa hidrógeno o  $C_1-C_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadieno al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

20 M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

25 (11)  $X^1, X^2, X^3$  y  $X^4$  representan, independientemente, adamantilo;

K representa  $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ , donde  $X^5$  y  $X^6$  representan independientemente adamantilo;

D representa  $-CH_2-Q^4(X^7)X^8$ , donde  $X^7$  y  $X^8$  representan independientemente adamantilo;

30 E representa  $-CH_2-Q^5(X^9)X^{10}$ , donde  $X^9$  y  $X^{10}$  representan independientemente adamantilo, especialmente donde  $X^1$  hasta  $X^{10}$  representan el mismo grupo adamantilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-CH_2-$ ;

35  $Q^1, Q^2, Q^3, Q^4$  y  $Q^5$  cada uno representa fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

40 (12)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

45  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-CH_2-$ ;

K, D y E son iguales y representan hidrógeno o  $C_1-C_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

50  $Q^1$  y  $Q^2$  ambos representan fósforo;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

55 (13)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

60 K representa  $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ , donde  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-CH_2-$ ;

$Q^1, Q^2$  y  $Q^3$  cada uno representa fósforo;

65 D y E son iguales y representan hidrógeno o  $C_1-C_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

5 (14)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

K representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ , donde  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

10

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$Q^1$ ,  $Q^2$  y  $Q^3$  cada uno representa fósforo;

15 D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

20

(15)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

25  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$Q^1$  y  $Q^2$  ambos representan fósforo;

K representa hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido particularmente hidrógeno;

30

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

M representa Fe;

35  $n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

(16)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

$X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen representa 2-fosfa-adamantilo;

40

K representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ , donde  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  al cual se unen representan 2-fosfa-adamantilo;

D representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^4(\text{X}^7)\text{X}^8$ , donde  $X^7$  y  $X^8$  junto con  $Q^4$  al cual se unen representan 2-fosfa-adamantilo;

45 E representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^5(\text{X}^9)\text{X}^{10}$ , donde  $X^9$  y  $X^{10}$  junto con  $Q^5$  al cual se unen representan 2-fosfa-adamantilo;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$  y  $Q^5$  cada uno representa fósforo;

50

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

55 (17)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia,  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib, donde  $Y^1$  y  $Y^2$  ambos representan oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son independientemente seleccionados a partir de  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido o  $\text{CF}_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

60  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

K, D y E son iguales y representan hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

$Q^1$  y  $Q^2$  ambos representan fósforo;

65 M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido denominado puc) y  $m = 0$ .

5 (18)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia,  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib, donde  $Y^1$  y  $Y^2$  ambos representan oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son independientemente seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

10 K representa  $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ , donde  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ic, donde  $Y^3$  representa oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son seleccionados independientemente a partir de hidrógeno,  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

10  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-CH_2-$ ;

$Q^1$ ,  $Q^2$  y  $Q^3$  cada uno representa fósforo;

15 D y E son iguales y representan hidrógeno o  $C_1$ - $C_6$  alquilo, particularmente hidrógeno;

M representa Fe;

20  $n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido y  $m = 0$ .

(19)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia,  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib, donde  $Y^1$  y  $Y^2$  ambos representan oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son independientemente seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

25 K representa  $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ , donde  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ic, donde  $Y^3$  representa oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son seleccionados independientemente a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

30  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-CH_2-$ ;

$Q^1$ ,  $Q^2$  y  $Q^3$  cada uno representa fósforo;

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

35 M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

40 (20)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia,  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib, donde  $Y^1$  y  $Y^2$  ambos representan oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son independientemente seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

$A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-CH_2-$ ;

45  $Q^1$  y  $Q^2$  cada uno representa fósforo;

K representa hidrógeno o  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido particularmente hidrógeno;

50 D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

55 (21)  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia,  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib, donde  $Y^1$  y  $Y^2$  ambos representan oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son independientemente seleccionados a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

60 K representa  $-CH_2-Q^3(X^5)X^6$ , donde  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ic, donde  $Y^3$  representa oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son seleccionados independientemente a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

65 D representa  $-CH_2-Q^4(X^7)X^8$ , donde  $X^7$  y  $X^8$  junto con  $Q^4$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ic, donde  $Y^3$  representa oxígeno,  $R^{50}$  hasta  $R^{53}$  son seleccionados independientemente a partir de  $C_1$ - $C_6$  alquilo insustituido o  $CF_3$ , y  $R^{49}$  y  $R^{54}$  representan hidrógeno;

E representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^5(\text{X}^9)\text{X}^{10}$ , donde  $\text{X}^9$  y  $\text{X}^{10}$  junto con  $\text{Q}^5$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula le, donde  $\text{Y}^5$  representa oxígeno, y  $\text{R}^{50}$  hasta  $\text{R}^{53}$  son seleccionados independientemente a partir de  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido o  $\text{CF}_3$ , y  $\text{R}^{49}$  y  $\text{R}^{54}$  representan hidrógeno;

- 5  $\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;  
 $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^4$  y  $\text{Q}^5$  cada uno representa fósforo;  
M representa Fe;
- 10  $\text{N} = 1$  y  $\text{L}_1$  representa ciclopentadienilo; particularmente ciclopentadienilo insustituido y  $m = 0$ .  
(22)  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  independientemente representan congresilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  hasta  $\text{X}^4$  representa el mismo grupo congresilo;
- 15  $\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;  
K, D y E son iguales y representan hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;
- 20  $\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  ambos representan fósforo;  
M representa Fe;  
 $n = 1$  y  $\text{L}_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .
- 25 (23)  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  independientemente representan congresilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  hasta  $\text{X}^4$  representa el mismo grupo congresilo;  
K representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ , donde  $\text{X}^5$  y  $\text{X}^6$  representan independientemente congresilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  hasta  $\text{X}^6$  representa el mismo grupo congresilo;
- 30  $\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;  
 $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  cada uno representa fósforo;
- 35 D y E son iguales y representan hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;  
M representa Fe;
- 40  $n = 1$  y  $\text{L}_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .  
(24)  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  independientemente representan congresilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  hasta  $\text{X}^4$  representa el mismo grupo congresilo;
- 45 K representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ , donde  $\text{X}^5$  y  $\text{X}^6$  representan independientemente congresilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  hasta  $\text{X}^6$  representa el mismo grupo congresilo;  
 $\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;
- 50  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  cada uno representa fósforo;  
D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo sustituido;  
M representa Fe;
- 55  $n = 1$  y  $\text{L}_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .  
(25)  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  independientemente representan congresilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  hasta  $\text{X}^4$  representa el mismo grupo congresilo;
- 60  $\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;  
 $\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  cada uno representa fósforo;
- 65 K representa hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

M representa Fe;

5  $n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

(26)  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  y  $X^4$  independientemente representan congesilo;

K representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$ , donde  $\text{X}^5$  y  $\text{X}^6$  representan independientemente congesilo;

10 D representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^4(\text{X}^7)\text{X}^8$ , donde  $\text{X}^7$  y  $\text{X}^8$  representan independientemente congesilo;

E representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^5(\text{X}^9)\text{X}^{10}$ , donde  $\text{X}^9$  y  $\text{X}^{10}$  representan independientemente congesilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  hasta  $\text{X}^{10}$  representa el mismo grupo congesilo;

15  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^4$  y  $\text{Q}^5$  cada uno representa fósforo;

20 M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

25 (27)  $X^1$  y  $X^3$  representa independientemente adamantilo, especialmente donde  $X^1$  y  $X^3$  representa el mismo grupo adamantilo;

$X^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$  y  $X^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ , donde cada uno de  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  representa independientemente  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  representa  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

30  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

K, D y E son iguales y representan hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

35  $\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  ambos representan fósforo;

M representa Fe;

40  $n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

(28)  $X^1$  y  $X^3$  representa independientemente adamantilo, especialmente donde  $X^1$  y  $X^3$  representa el mismo grupo adamantilo;

45 K representa  $-\text{CH}_2\text{-Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$  donde  $\text{X}^5$  representa adamantilo, especialmente donde  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^5$  representan el mismo grupo adamantilo;

$X^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ ,  $X^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ ,

50  $X^6$  representa  $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$ , donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{16}$  hasta  $\text{R}^{18}$  representan independientemente  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{16}$  hasta  $\text{R}^{18}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{16}$  hasta  $\text{R}^{18}$  representa  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

55  $A_1$  y  $A_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  cada uno representa fósforo;

D y E son iguales y representan hidrógeno o  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

60 M representa Fe;

$n = 1$  y  $L_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

65 (29)  $X^1$  y  $X^3$  representa independientemente adamantilo, especialmente donde  $X^1$  y  $X^3$  representa el mismo grupo adamantilo;



K representa  $-\text{CH}_2-\text{Q}^3(\text{X}^5)\text{X}^6$  donde  $\text{X}^5$  representa adamantilo, especialmente donde  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^5$  representan el mismo grupo adamantilo;

$\text{X}^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ ,  $\text{X}^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ ,

$\text{X}^6$  representa  $\text{CR}^{16}(\text{R}^{17})(\text{R}^{18})$ , donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{16}$  hasta  $\text{R}^{18}$  representan independientemente  $\text{C}_1-\text{C}_6$  alquilo insustituido o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{16}$  hasta  $\text{R}^{18}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{16}$  hasta  $\text{R}^{18}$  representa  $\text{C}_1-\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

$\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  cada uno representa fósforo;

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $\text{L}_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

(30)  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^3$  representa independientemente adamantilo, especialmente donde  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^3$  representa el mismo grupo adamantilo;

$\text{X}^2$  representa  $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$  y  $\text{X}^4$  representa  $\text{CR}^{10}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ , donde cada uno de  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  y  $\text{R}^{12}$  representa independientemente  $\text{C}_1-\text{C}_6$  alquilo o trifluometilo, particularmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  es idéntico, especialmente donde cada uno de  $\text{R}^4$  hasta  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^{10}$  hasta  $\text{R}^{12}$  representa  $\text{C}_1-\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente metilo;

$\text{A}_1$  y  $\text{A}_2$  son iguales y representan  $-\text{CH}_2-$ ;

$\text{Q}^1$  y  $\text{Q}^2$  ambos representan fósforo;

K representa hidrógeno o  $\text{C}_1-\text{C}_6$  alquilo insustituido, particularmente hidrógeno;

D y E junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo insustituido;

M representa Fe;

$n = 1$  y  $\text{L}_1$  representa ciclopentadienilo, particularmente ciclopentadienilo insustituido, y  $m = 0$ .

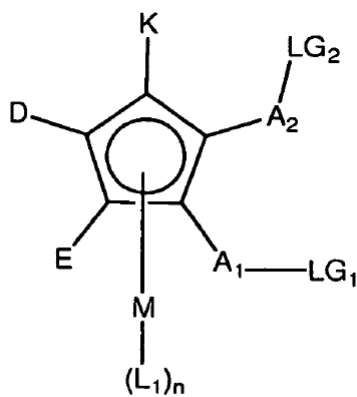
De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de los compuestos de la invención que comprende combinar (a) un metal del Grupo VIII B o un compuesto del mismo, como se define aquí anteriormente, con (b) un compuesto de la fórmula I como se define aquí.

De manera conveniente, los compuestos de la invención pueden ser obtenidos disolviendo el metal del Grupo VIII B o un compuesto del mismo como se define aquí anteriormente en un disolvente adecuado tal como el producto final último de la reacción de carbonilación, por ejemplo metilpropanoato, donde el compuesto etilénicamente insaturado que será carbonilado es eteno en presencia de metanol o metilnonanoato, donde se trata de carbonilar octeno en presencia de metanol. De preferencia, los reactivos se mezclan a la temperatura ambiente bajo una atmósfera inerte (es decir, bajo nitrógeno). La relación molar del compuesto de la fórmula I (referida como (B)) al metal del Grupo VIII B o compuesto del mismo (referido como (a)) está preferiblemente en un rango de 1:1 hasta 5:1, más preferiblemente en el rango de 1:1 hasta 3:1, más preferiblemente en el rango de 1:1 hasta 1:1,25. De manera conveniente, la posibilidad de aplicar estas bajas relaciones molares es ventajosa, toda vez que evita el empleo de un exceso del compuesto de la fórmula I y, así minimiza el consumo de estos compuestos usualmente costosos. De manera adecuada, los compuestos de la invención son preparados en una etapa separada precedente a su uso in situ en la reacción de carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado. Como se mencionó previamente, los compuestos de la invención pueden incluir aniones adicionales derivables del compuesto del Grupo VIII B del mismo, si se emplea uno, y/o mediante la adición de una fuente de aniones separada. Si se emplea una fuente de aniones separada, éstos pueden ser agregados a los compuestos de la invención previo al uso en la reacción de carbonilación. Alternativamente, o adicionalmente, se puede agregar una fuente separada de aniones a la reacción de carbonilación.

De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención proporciona un compuesto de la fórmula I como se define aquí anteriormente.

De acuerdo con un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un

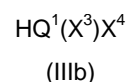
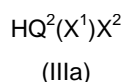
compuesto de la fórmula I, que comprende la reacción de un compuesto de la fórmula II, donde A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, K, D, E, M, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula I, y LG<sub>1</sub> y LG<sub>2</sub> representan los grupos residuales adecuados,



(II)

5

con un compuesto de las fórmulas IIIa y IIIb



10 donde X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>), congresilo o adamantilo, X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>), congresilo o adamantilo, o X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo, o X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia;

15 donde X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), congresilo o adamantilo, X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), congresilo o adamantilo, o X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo, o X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib;

20 R<sup>1</sup> hasta R<sup>12</sup>, adamantilo, congresilo, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, 2-fosfa-adamantilo y los sistemas de anillo de las fórmulas Ia y Ib son como se definen para un compuesto de la fórmula I.

25 Los grupos residuales adecuados que LG<sub>1</sub> y LG<sub>2</sub> pueden representar independientemente incluyen los grupos que son fácilmente desplazados por el ataque nucleofílico por la fosfina, arsina o derivados estilbeno IIIa y IIIb. Los ejemplos de dichos grupos incluyen halo, particularmente bromo y yodo, -NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, donde R<sup>23</sup> y R<sup>24</sup> ambos representan alquilo inferior, particularmente metilo, e hidroxilo sea o no en forma protonada. De preferencia, LG<sub>1</sub> y LG<sub>2</sub> cada uno independientemente representa .NMe<sub>2</sub> o hidroxilo. Más preferiblemente, ambos LG<sub>1</sub> y LG<sub>2</sub> representan -NMe<sub>2</sub> o LG<sub>1</sub> y LG<sub>2</sub> representan NMe<sub>2</sub> o hidroxilo, respectivamente.

30 La reacción puede ser lograda utilizando los métodos que son bien conocidos para los expertos en la técnica. Por ejemplo, la reacción puede ser lograda calentando una solución de un compuesto de la fórmula II con un compuesto de las fórmulas IIIa y IIIb en ácido acético anhidro a una temperatura entre 70 hasta 90° C, preferiblemente aproximadamente 80° C bajo una atmósfera inerte, tal como una atmósfera de nitrógeno.

35 De preferencia, cuando el compuesto de la fórmula IIIa representa HQ<sup>2</sup>(CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)) CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>), entonces el compuesto de la fórmula IIIb representa HQ<sup>1</sup>(CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>)) CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), donde Q<sup>1</sup> es igual que Q<sup>2</sup> y donde R<sup>1</sup> es igual que R<sup>7</sup>, R<sup>2</sup> es igual que R<sup>8</sup>, R<sup>3</sup> es igual que R<sup>10</sup>, R<sup>5</sup> es igual que R<sup>11</sup> y donde R<sup>6</sup> es igual que R<sup>12</sup>.

40 De preferencia, cuando el compuesto de la fórmula IIIa representa HQ<sup>2</sup>(X<sup>1</sup>)X<sup>2</sup>, donde X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> independientemente representan adamantilo, entonces el compuesto de la fórmula IIIb representa HQ<sup>1</sup>(X<sup>3</sup>)X<sup>4</sup>, donde X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> independientemente representan adamantilo. Más preferiblemente, X<sup>1</sup> representa el mismo grupo adamantilo mientras X<sup>3</sup>, X<sup>2</sup> representa el mismo grupo adamantilo que X<sup>4</sup>, y Q<sup>1</sup> es el mismo que Q<sup>2</sup>.

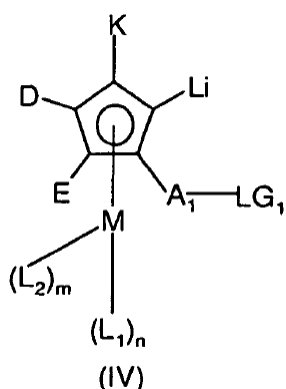
45 De preferencia, cuando el compuesto de la fórmula IIIa representa HQ<sup>2</sup>(X<sup>1</sup>)X<sup>2</sup>, donde X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> independientemente representan congresilo, entonces el compuesto de la fórmula IIIb representa HQ<sup>1</sup>(X<sup>3</sup>)X<sup>4</sup>, donde X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> independientemente representan congresilo. Más preferiblemente, X<sup>1</sup> representa el mismo grupo congresilo mientras X<sup>3</sup>, X<sup>2</sup> representa el mismo grupo congresilo que X<sup>4</sup>, y Q<sup>1</sup> es igual que Q<sup>2</sup>.

De preferencia, cuando el compuesto de la fórmula IIIa representa  $HQ^2(X^1)X^2$ , donde  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo, entonces el compuesto de la fórmula IIIb representa  $HQ^1(X^3)X^4$ , donde  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo. Más preferiblemente,  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  forman el mismo grupo 2-fosfa adamantilo formado mediante la combinación de  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$ .

De preferencia, cuando el compuesto de la fórmula IIIa representa  $HQ^2(X^1)X^2$ , donde  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia, entonces el compuesto de la fórmula IIIb representa  $HQ^1(X^3)X^4$ , donde  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib. De preferencia, el sistema de anillo de la fórmula Ia es el mismo que el sistema de anillo de la fórmula Ib.

Lo más preferiblemente, el compuesto de la fórmula IIIa es idéntico al compuesto de la fórmula IIIb.

Un compuesto de la fórmula II, donde  $LG_2$  representa hidroxilo o  $NR^{23}R^{24}$ , puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de la fórmula IV, donde  $A_1$ ,  $LG_1$ ,  $K$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $M$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $n$  y  $m$  son como se definen para un compuesto de la fórmula II, y  $Li$  representa litio



con un compuesto de la fórmula Va



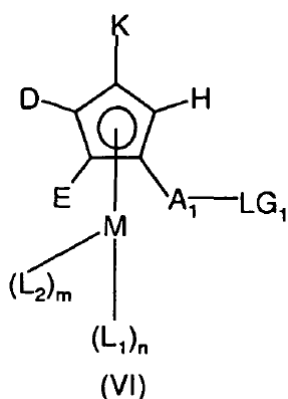
donde  $A_2$  es como se define para un compuesto de la fórmula II y  $LG_2$  representa oxígeno (formando así un derivado hidroxilo siguiente a la reacción con el compuesto IV) o  $NR^{23}R^{24}$ . De preferencia, en un compuesto de la fórmula Va,  $A_2$  representa metileno y  $LG_2$  representa  $NMe_2$ . Por ejemplo, un compuesto de la fórmula Va puede representar sal Eschenmosers  $lCH_2N+Me_2$  (véase Glidewell C., Journal of Organometallic Chemistry, 527, (1997), p. 259-261).

Alternativamente, en un compuesto de la fórmula Va,  $A_2$  representa metileno y  $LG_2$  representa oxígeno. Por ejemplo, un compuesto de la fórmula Va puede representar formaldehído, que para fines prácticos puede ser paraformaldehído.

La reacción puede ser llevada a cabo utilizando los métodos que son bien conocidos para los expertos en la técnica. Por ejemplo, la reacción puede ser lograda agitando una solución del compuesto de las fórmulas IV y Va en un disolvente adecuado, tal como dietil éter, a temperatura ambiente.

De preferencia, en un compuesto de la fórmula IV,  $LG_1$  no representa hidroxilo, dado que la funcionalidad hidroxilo tendrá que ser típicamente protegida antes de orto-litiar el compuesto precursor (el compuesto VI debajo) al compuesto de la fórmula IV. De preferencia, en un compuesto de la fórmula IV,  $LG_1$  representa  $NR^{23}R^{24}$ , más preferiblemente  $LG_1$  representa  $NMe_2$ .

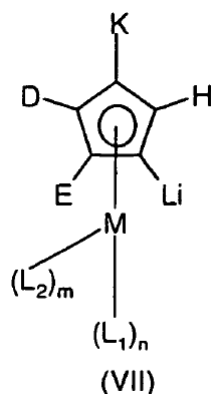
Un compuesto de la fórmula IV puede ser preparado mediante orto-litiación de un compuesto de la fórmula VI, donde  $A_1$ ,  $LG_1$ ,  $K$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $M$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $n$  y  $m$  son como se definen para un compuesto de la fórmula IV,



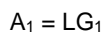
5 mediante la reacción con un alquil litio (por ejemplo, n-butil litio). De preferencia, en un compuesto de la fórmula VI,  $LG_1$  no representa hidroxilo, ya que la funcionalidad hidroxilo tendrá que ser típicamente protegida antes de realizar la reacción de orto-litiación. De preferencia, en un compuesto de la fórmula VI,  $LG_1$  representa  $NR^{23}R^{24}$ , más preferiblemente  $LG_1$  representa  $NMe_2$ .

10 Típicamente, la reacción de orto-litiación de los compuestos de la fórmula VI como un alquil litio es realizada en un disolvente inerte, por ejemplo tetrahidrofurano o hexano, a bajas temperaturas (por ejemplo,  $-78^\circ C$ ), bajo una atmósfera de nitrógeno.

15 Un compuesto de la fórmula VI, en el cual  $LG_1$  representa hidroxilo o  $NR^{23}R^{24}$  puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula VII en el cual K, D, E, M,  $L_1$ ,  $L_2$ , n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula VI y Li representa litio



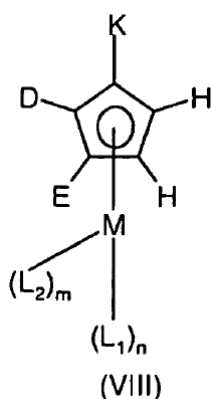
mediante la reacción con un compuesto de la fórmula Vb



(Vb)

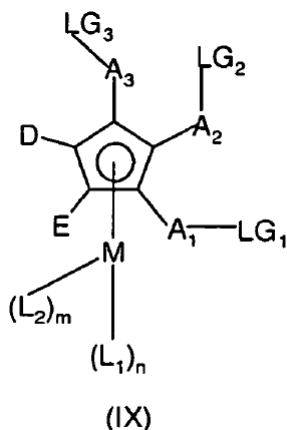
20 donde  $A_1$  es como se define para un compuesto de la fórmula VI y  $LG_1$  representa oxígeno (formando así un derivado hidroxilo siguiente a la reacción con el compuesto VII) o  $NR^{23}R^{24}$ . De preferencia,  $LG_1$  representa  $NR^{23}R^{24}$ , especialmente  $NMe_2$ . En otras palabras, un compuesto de la fórmula Vb es preferiblemente una sal Eschenmosers. La reacción puede ser lograda mediante la utilización de condiciones similares a aquellas descritas para la  
 25 preparación de un compuesto de la fórmula II anterior.

De manera similar, un compuesto de la fórmula VII puede ser preparado mediante litiación de un compuesto de la fórmula VIII

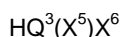


donde K, D, E, M, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula VII.

- 5 De manera adecuada, un compuesto de la fórmula I donde K representa -A<sub>3</sub>-Q<sup>3</sup>(X<sup>5</sup>)X<sup>6</sup> puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula IX donde A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, D, E, M, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula I, y LG<sub>1</sub>, LG<sub>2</sub> y LG<sub>3</sub> representan grupos residuales adecuados como se definen aquí anteriormente,



- 10 mediante la reacción con un compuesto de las fórmulas IIIa y IIIb como se definen aquí, y un compuesto de la fórmula IIIc



(IIIc)

- 15 donde X<sup>5</sup> representa CR<sup>13</sup>(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>), congesilo o adamantilo, X<sup>6</sup> representa CR<sup>16</sup>(R<sup>17</sup>)(R<sup>18</sup>), congesilo o adamantilo, o X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> junto con Q<sup>3</sup> forma un grupo 2-fosfa adamantilo, o X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> junto con Q<sup>3</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ic; y, R<sup>13</sup> hasta R<sup>18</sup>, congesilo, adamantilo, Q<sup>3</sup>, 2-fosfa adamantilo y el sistema de anillo de la fórmula Ic son como se definen para un compuesto de la fórmula I.
- 20 De preferencia, cuando el compuesto de la fórmula IIIa representa HQ<sup>2</sup>(CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)) CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>), entonces el compuesto de la fórmula IIIb representa HQ<sup>1</sup>(CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>)) CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), y el compuesto de la fórmula IIIc representa HQ<sup>3</sup>(CR<sup>13</sup>(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>)) CR<sup>17</sup>(R<sup>18</sup>)(R<sup>19</sup>), Q<sup>1</sup> es igual que Q<sup>2</sup> y Q<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> es igual que R<sup>7</sup> y R<sup>13</sup>, R<sup>2</sup> es igual que R<sup>8</sup> y R<sup>14</sup>, R<sup>3</sup> es igual que R<sup>9</sup> y R<sup>15</sup>, R<sup>4</sup> es igual que R<sup>10</sup> y R<sup>16</sup>, R<sup>5</sup> es igual que R<sup>11</sup> y R<sup>17</sup>, y R<sup>6</sup> es igual para R<sup>12</sup> y R<sup>18</sup>.
- 25 De preferencia, cuando X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> en el compuesto de la fórmula IIIa representa independientemente adamantilo, entonces X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> en el compuesto de la fórmula IIIb representa independientemente adamantilo, y X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> en el compuesto de la fórmula IIIc representa independientemente adamantilo. Más preferiblemente, X<sup>1</sup> hasta X<sup>6</sup> representa el mismo grupo adamantilo.
- 30 De preferencia, cuando X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> en el compuesto de la fórmula IIIa representan independientemente congesilo, entonces X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> en el compuesto de la fórmula IIIb representa independientemente congesilo, y X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> en el compuesto de la fórmula IIIc representa independientemente congesilo. Más preferiblemente, X<sup>1</sup> hasta X<sup>6</sup> representa el mismo grupo congesilo.
- 35 De preferencia, cuando X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen en el compuesto de la fórmula IIIa forma un grupo 2-

fosfa adamantilo, entonces  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  en el compuesto de la fórmula IIIb, y  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  en el compuesto de la fórmula IIIc ambos forman un grupo 2-fosfa adamantilo.

5 De preferencia, cuando  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia, entonces  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen en el compuesto de IIIb forma un sistema de anillo de la fórmula Ib, y  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  al cual se unen en el compuesto de la fórmula IIIc forman un sistema de anillo de la fórmula Ic.

Más preferiblemente, los compuestos de las fórmulas IIIa, IIIb y IIIc son idénticos.

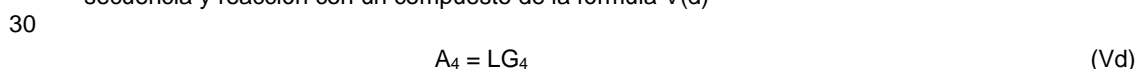
10 De manera adecuada,  $LG_3$  representa un grupo residual como se define aquí anteriormente con respecto de  $LG_1$  y  $LG_2$ . De preferencia,  $LG_3$  representa  $NR^{23}R^{24}$  o hidroxilo. Más preferiblemente,  $LG_3$  representa  $NMe_2$ , particularmente cuando ambos  $LG_1$  y  $LG_2$  también representan  $NMe_2$ .

15 De manera similar, el compuesto de la fórmula IX, donde  $LG_3$  representa hidroxilo o  $NR^{23}R^{24}$ , puede ser preparado mediante orto-litiación de un compuesto de la fórmula II en la cual  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $LG_1$ ,  $LG_2$ , D, E, M,  $L_1$ ,  $L_2$ , n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula II y K representa hidrógeno, seguido por la reacción con un compuesto de la fórmula Vc



20 donde  $A_3$  es como se define para un compuesto de la fórmula IX y  $LG_3$  representa oxígeno o  $NR^{23}R^{24}$ . De preferencia, cuando se emplea un compuesto de la fórmula II para sintetizar un compuesto de la fórmula IX,  $LG_1$  y  $LG_2$  no representan hidroxilo, ya que la funcionalidad hidroxilo típicamente tendrá que ser protegida antes de realizar la reacción de orto-litiación. De preferencia ambos,  $LG_1$  y  $LG_2$  representan  $NR^{23}R^{24}$ , más preferiblemente ambos  $LG_1$  y  $LG_2$  representan  $NMe_2$ .

25 De manera similar, un compuesto de la fórmula I en el cual K representa  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  y D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$  puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula IX, donde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $LG_1$ ,  $LG_2$ ,  $LG_3$ , E, M,  $L_1$ ,  $L_2$ , n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula IX y D representa hidrógeno, mediante orto-litiación en secuencia y reacción con un compuesto de la fórmula V(d)



35 donde  $A_4$  es como se define para un compuesto de la fórmula I y  $LG_4$  representa oxígeno o  $NR^{23}R^{24}$  como se define aquí anteriormente, para formar un compuesto de la fórmula X seguido por la reacción del compuesto resultante de la fórmula X con un derivado fosfina, arsina o estilbeno de las fórmulas IIIa, IIIb, IIIc como se definen aquí anteriormente y un compuesto de la fórmula IIId



40 donde  $X^7$  representa  $CR^{31}(R^{32})R^{33}$ , congresilo o adamantilo,  $X^8$  representa  $CR^{34}(R^{35})R^{36}$ , congresilo o adamantilo, o,  $X^7$  y  $X^8$  junto con  $Q^4$  forman un grupo 2-fosfa adamantilo, o  $X^7$  y  $X^8$  junto con  $Q^4$  forma un sistema de anillo de la fórmula Id, y  $R^{31}$  hasta  $R^{36}$ , adamantilo,  $Q^4$ , 2-fosfa-adamantilo y el sistema de anillo de la fórmula Id son como se definen para un compuesto de la fórmula I.

45 De preferencia, cuando el compuesto de la fórmula IIIa representa  $HQ^2(CR^1(R^2)(R^3)) CR^4(R^5)(R^6)$ , entonces el compuesto de la fórmula IIIb representa  $HQ^1(CR^7(R^8)(R^9)) CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ , el compuesto de la fórmula IIIc representa  $HQ^3(CR^{13}(R^{14})(R^{15})) CR^{16}(R^{17})(R^{18})$ , y el compuesto de la fórmula IIId representa  $HQ^4(CR^{31}(R^{32})(R^{33})) CR^{34}(R^{35})(R^{36})$ , y,  $Q^1$  es igual que  $Q^2$ ,  $Q^3$  y  $Q^4$ ,  $R^1$  es igual que  $R^7$ ,  $R^{13}$  y  $R^{31}$ ,  $R^2$  es igual que  $R^8$ ,  $R^{14}$  y  $R^{32}$ ,  $R^3$  es igual que  $R^9$ ,  $R^{15}$  y  $R^{33}$ ,  $R^4$  es igual que  $R^{10}$ ,  $R^{16}$  y  $R^{34}$ ,  $R^5$  es igual que  $R^{11}$ ,  $R^{17}$  y  $R^{35}$  y  $R^6$  es igual que  $R^{12}$ ,  $R^{18}$  y  $R^{36}$ .

50 De preferencia, cuando  $X^1$  y  $X^2$  en el compuesto de la fórmula IIIa representa independientemente adamantilo, entonces  $X^3$  y  $X^4$  en el compuesto de la fórmula IIIb representa independientemente adamantilo,  $X^5$  y  $X^6$  en el compuesto de la fórmula IIIc representa independientemente adamantilo y  $X^7$  hasta  $X^8$  en el compuesto de la fórmula IIId representa independientemente adamantilo.

55 De preferencia, cuando  $X^1$  y  $X^2$  en el compuesto de la fórmula IIIa representan independientemente congresilo, entonces  $X^3$  y  $X^4$  en el compuesto de la fórmula IIIb representan independientemente congresilo, y  $X^5$  y  $X^6$  en el compuesto de la fórmula IIIc representan independientemente congresilo, y  $X^7$  y  $X^8$  en el compuesto de la fórmula IIId representan independientemente congresilo.

60 De preferencia, cuando  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen en el compuesto de la fórmula IIIa forman un grupo 2-fosfa-adamantilo, entonces  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  en el compuesto de la fórmula IIIb, y  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  en el compuesto de la fórmula IIIc y  $X^7$  y  $X^8$  junto con  $Q^4$  en el compuesto de la fórmula IIId, cada uno independientemente

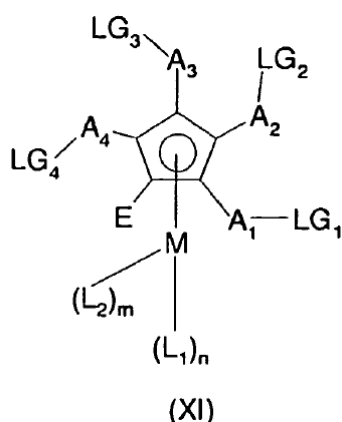
forma un grupo 2-fosfa adamantilo.

De preferencia, cuando  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen en el compuesto de la fórmula IIIa forman un sistema de anillo de la fórmula Ia, entonces  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  en el compuesto de IIIb,  $X^5$  y  $X^6$  junto con  $Q^3$  en el compuesto de la fórmula IIIc, y  $X^7$  y  $X^8$  junto con  $Q^4$  en el compuesto de la fórmula IIId, forman un sistema de anillo de las fórmulas Ib, Ic y Id, respectivamente.

Más preferiblemente, los compuestos de las fórmulas IIIa, IIIb, IIIc y IIId son idénticos.

De manera adecuada, cuando se prepara el derivado 1,2,3,4-sustituido del compuesto de la fórmula I, preferiblemente  $LG_1$ ,  $LG_2$  y  $LG_3$  del compuesto de la fórmula IX no representan hidroxilo, sino que cada uno representa  $NR^{23}R^{24}$  como se define aquí anteriormente.

De manera similar, un compuesto de la fórmula I en la cual K representa  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ , D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ , y E representa  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ , puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula XI



donde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $LG_1$ ,  $LG_2$ ,  $LG_3$ , M,  $L_1$ ,  $L_2$ , n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula IX,  $A_4$  es como se define para un compuesto de la fórmula I,  $LG_4$  representa un grupo residual y E representa hidrógeno, mediante orto-litiación en secuencia y reacción con un compuesto de la fórmula V(e)



donde  $A_5$  es como se define para un compuesto de la fórmula I y  $LG_5$  representa oxígeno o  $NR^{23}R^{24}$  como se define aquí anteriormente, seguido por la reacción del compuesto resultante con un derivado fosfina, arsina o estilbeno de la fórmula IIIa, IIIb, IIIc, IIId como se define aquí anteriormente y la fórmula IIIe



donde  $X^9$  representa  $CR^{37}(R^{38})R^{39}$ , congesilo o adamantilo,  $X^{10}$  representa  $CR^{40}(R^{41})R^{42}$ , congesilo o adamantilo, o,  $X^9$  y  $X^{10}$  junto con  $Q^5$  forman un grupo 2-fosfa adamantilo, o  $X^9$  y  $X^{10}$  junto con  $Q^5$  forman un sistema de anillo de la fórmula Ied, y  $R^{37}$  hasta  $R^{42}$ , adamantilo, 2-fosfa-adamantilo,  $Q^5$  y el sistema de anillo de la fórmula Ie son como se definen para un compuesto de la fórmula I.

Adecuadamente, cuando se prepara el derivado 1,2,3,4,5-sustituido de la fórmula I, preferiblemente  $LG_1$ ,  $LG_2$ ,  $LG_3$  y  $LG_4$  del compuesto de la fórmula X no presentan hidroxilo sino que cada uno representa  $NR^{23}R^{24}$  como se define en este documento.

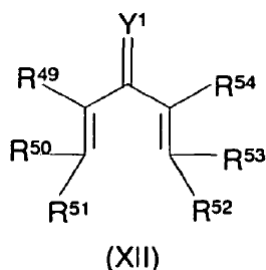
De preferencia, los compuestos de las fórmulas IIIa, IIIb, IIIc, IIId y IIIe son idénticos.

Los compuestos de la fórmula IIIa en la cual  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un grupo 2-fosfa adamantilo que puede ser preparado mediante los métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Adecuadamente, algunos compuestos 2-fosfa-adamantilo son obtenibles de Cytec Canada Inc. de 901 Garner Road, Niagara Falls, Ontario, Canadá L2E 6T4. Asimismo, los compuestos 2-fosfa-adamantilo correspondientes de la fórmula IIIb, IIIc, IIId y IIIe pueden ser obtenidos del mismo proveedor o preparados mediante métodos análogos.

Los compuestos de la fórmula IIIa en las cuales  $X^1$  y  $X^2$  representan adamantilo pueden ser preparados mediante los métodos bien conocidos para los expertos en la técnica, por ejemplo reaccionando adamantano (o un derivado sustituido del mismo como se define aquí anteriormente) con tricloruro de fósforo y cloruro de aluminio, seguido por

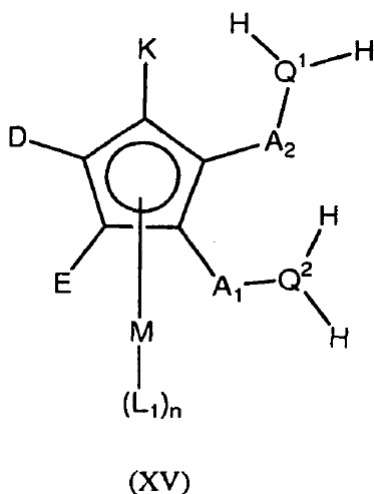
la reducción del intermedio (adamantilo)<sub>2</sub>-P(O)C1 derivado. Asimismo, los compuestos correspondientes de las fórmulas IIIb, IIIc, III d y IIIe, en las cuales X<sup>2</sup> hasta X<sup>10</sup> respectivamente representan adamantilo pueden ser preparadas mediante métodos análogos.

- 5 Los compuestos de la fórmula IIIa donde X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia que puede ser preparado mediante la reacción de una fosfina (PH<sub>3</sub>) con un compuesto de la fórmula XII

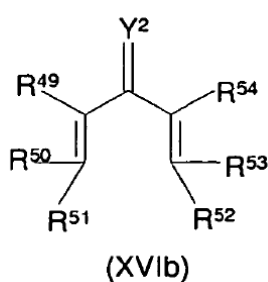
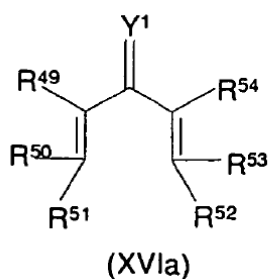


- 10 donde Y<sup>1</sup> y R<sup>49</sup> hasta R<sup>55</sup> son como se definen para un compuesto de la fórmula I. Los compuestos correspondientes de las fórmulas IIIb, IIIc, III d y IIIe pueden ser sintetizados mediante métodos análogos.

- 15 Convenientemente, un compuesto de la fórmula I en la cual K, D, E, M, A<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, m y n son como se definen para un compuesto de la fórmula I mientras X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia, y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib, puede ser formado mediante la reacción de un compuesto de la fórmula XV.



- 20 en la cual K, D, E, M, A<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, m y n son como se definen para un compuesto de la fórmula I, con un compuesto de la fórmula XVIa y XVIb



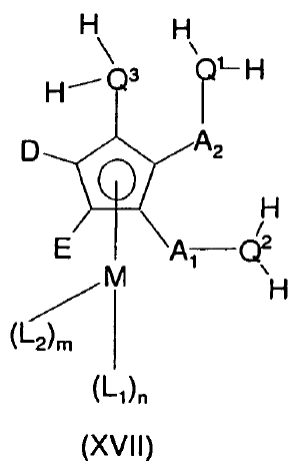
- 25 donde Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>49</sup> hasta R<sup>55</sup> son como se definen para un compuesto de la fórmula I.

Adecuadamente, la reacción puede ser lograda calentando los reactivos a 120° C durante aproximadamente 20 horas.

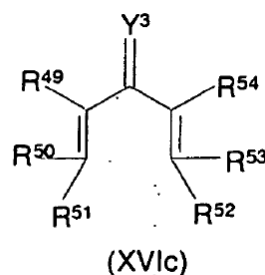
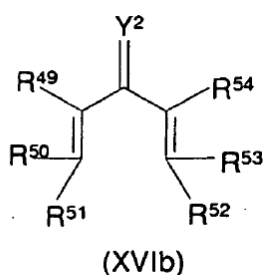
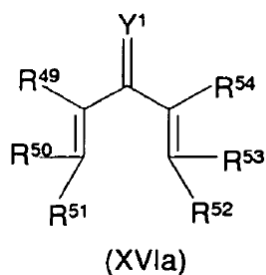


De esta manera, de acuerdo con un quinto aspecto, la presente invención proporciona un compuesto de la fórmula XV como se define aquí anteriormente.

5 De manera similar, un compuesto de la fórmula I donde D, E, M, A<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, m y n son como se definen para un compuesto de la fórmula I, X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ia, X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ib, y K representa -A<sub>3</sub>Q<sup>3</sup>(X<sup>5</sup>)X<sup>6</sup> donde X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> junto con Q<sup>3</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de la fórmula Ic y A<sub>3</sub> es como se define para un compuesto de la fórmula I, puede ser formado mediante la reacción de un compuesto de la fórmula XVII



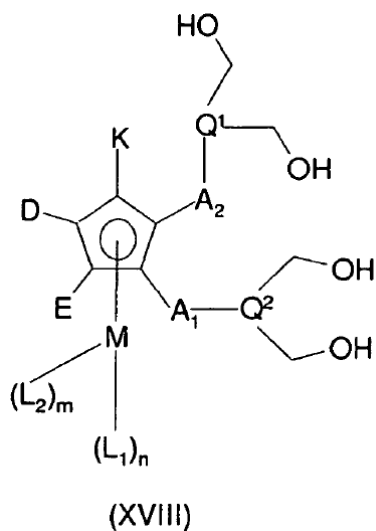
10 donde D, E, M, A<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, M, L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, m y n son como se definen para un compuesto de la fórmula I, con un compuesto de las fórmulas XVIa, XVIb, XVIc



15 donde Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, R<sup>49</sup> hasta R<sup>55</sup> son como se definen para un compuesto de la fórmula I.

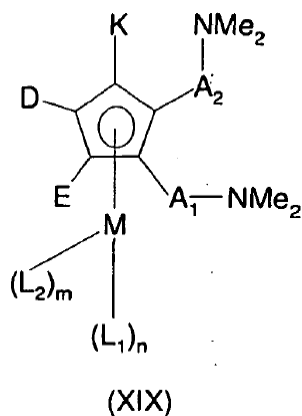
20 De preferencia, Y<sup>1</sup> es el mismo que Y<sup>2</sup> y Y<sup>3</sup> en un compuesto de las fórmulas XVIa, XVIb y XVIc. Más preferiblemente, los compuestos de las fórmulas XVIa, XVIb y XVIc son idénticos.

Adecuadamente, el compuesto de la fórmula XV puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula XVIII, en la cual K, D, E, M, L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, n y m son como se definen para un compuesto de la fórmula XV,



mediante la reducción con, por ejemplo, metabisulfito de sodio.

- 5 Adecuadamente, el compuesto de la fórmula XVIII puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula XIX en la cual K, D, E, M, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub>, m y n son como se definen para un compuesto de la fórmula XVIII,



- 10 mediante la reacción con yoduro de alquilo, tal como yoduro de metilo, para formar la sal 1,2-bis-metil yoduro derivada del compuesto de la fórmula XIX seguido por la reacción con tris-hidroximetil fosfina / estilbeno / arsina.

Se apreciará por los expertos en la técnica que los compuestos 1, 2, 3 4 y 1, 2, 3, 4, 5 sustituidos pueden ser preparados mediante métodos análogos.

- 15 Los compuestos de las fórmulas IIIa, IIIb, IIIc, III d, IIIe, Va, Vb, Vc, Vd, Ve, VIII, XV, XVIa, XVIb, XVIc, XVII, XIX y los derivados de las mismas, cuando no están comercialmente disponibles ni descritos, pueden ser obtenidos utilizando los procedimientos sintéticos convencionales de acuerdo con los libros de texto estándar sobre química orgánica o la literatura precedente, a partir de materiales de comienzo rápidamente accesibles utilizando los reactivos adecuados y las condiciones de reacción adecuadas.

- 25 Se apreciará por los expertos en la técnica que, dentro de algunos de los procesos descritos, el orden de los pasos sintéticos empleados puede variarse y dependerá, *inter alia* de factores tales como la naturaleza de los otros grupos funcionales presentes en un sustrato particular, la disponibilidad de los intermedios claves y la estrategia del grupo de protección (de haberlo) que será adoptada. Claramente, estos factores también influirán en la selección del reactivo para utilizarse en dichos pasos sintéticos.

- 30 Se apreciará también que varios sustituyentes estándar o interconversiones del grupo funcional y transformaciones dentro de determinados compuestos de la fórmula I proporcionarán otros compuestos de la fórmula I.

De acuerdo con un sexto aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado, el cual comprende contactar un compuesto etilénicamente insaturado con monóxido de carbono y un co-reactivo en presencia de un compuesto de la presente invención.

Los co-reactivos adecuados incluyen los compuestos que comprenden una mitad nucleofílica y un átomo de hidrógeno móvil. De este modo, los compuestos de la presente invención pueden catalizar las reacciones de hidroformilación, hidrocarboxilación, hidroesterificación e hidroamidación de un compuesto etilénicamente insaturado.

5 Los co-reactivos preferidos incluyen hidrógeno molecular, agua, alcoholes, aminas o amidas primarias o secundarias, tales como dietilamina, N,N-dimetiletilen diamina, ácidos carboxílicos, por ejemplo ácido acético, ácido propiónico y ácido pivalico y alcoholes aromáticos.

10 De preferencia, el co-reactivo tiene un grupo funcional hidroxilo o es hidrógeno molecular. Los compuestos contentivos de hidroxilo pueden ser ramificados o lineales y comprenden un alcohol, particularmente C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alcohol, tal como neopentil alcohol, etilhexil alcohol, tert-amil alcohol, incluyendo aril-alcoholes, que pueden ser opcionalmente sustituidos, con uno o más sustituyentes seleccionados a partir de alquilo inferior, arilo, Het, halo, ciano, nitro, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, -C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, -C(S)R<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, -SR<sup>29</sup>, o -C(O)SR<sup>30</sup>, como se definen aquí anteriormente. Los alcoholes altamente preferidos son C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, iso-propanol, iso-butanol, t-butil alcohol, n-butanol, octanol, fenol y alcohol clorocaprílico. Aunque los monoalcoholes son los más preferidos, los polialcoholes, preferiblemente seleccionados a partir de di-octanoles tales como dioles, trioles, tetra-oles y azúcares también son posibles. Típicamente, dichos polialcoholes son seleccionados a partir de 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4-butanotriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,2,6-trihidroxihexano, pentaeritritol, 1,1,1-tri(hidroximetil)etano, nannosa, sorbasa, galactosa y otros azúcares. Los azúcares preferidos incluyen sacarosa, fructosa y glucosa. Los alcoholes especialmente preferidos son metanol y etanol.

25 La cantidad de alcohol no es crítica. En general, las cantidades se utilizan en exceso de la cantidad de compuesto etilénicamente insaturado que será carbonilado. De esta manera, el alcohol puede servir como disolvente de la reacción así como puede utilizarse, si se desea, para separar los disolventes.

30 Es de apreciar que el producto final de la reacción es determinado por lo menos en parte por una fuente del compuesto co-reactivo utilizado. Si se utiliza agua como compuesto contentivo del producto hidroxilo entonces el producto final es el ácido carboxílico correspondientes, mientras el uso de un alcohol produce el éster correspondiente.

35 De preferencia, el compuesto etilénicamente insaturado incluye desde 2 hasta 20 átomos de carbono. Más preferiblemente, el compuesto etilénicamente insaturado incluye desde 2 hasta 14 átomos de carbono.

Adecuadamente, el compuesto etilénicamente insaturado puede incluir más de un doble enlace carbono-carbono, donde los dobles enlaces son conjugados o no conjugados.

40 De preferencia, el compuesto etilénicamente insaturado tiene desde 1 hasta 3 dobles enlaces carbono-carbono por molécula, particularmente 1 hasta 2 dobles enlaces carbono-carbono, especialmente solamente 1 enlace doble carbono-carbono por molécula.

45 Salvo que se especifique de otro modo, el compuesto etilénicamente insaturado puede ser, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, lineal o ramificado, cíclico, acíclico o parte cíclico / acíclico y/o puede ser sustituido o terminado por uno o más sustituyentes seleccionados a partir de alquilo inferior, arilo, alquilarilo, Het, alquil Het, halo, -OR<sup>19</sup>, -OC(O)R<sup>20</sup>, C(O)R<sup>21</sup>, C(O)OR<sup>22</sup>, NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, -C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>, NO<sub>2</sub>, CN, SR<sup>27</sup>, donde R<sup>19</sup> hasta R<sup>27</sup> cada uno independientemente representa hidrógeno o alquilo inferior. Las olefinas de este modo sustituidas incluyen estireno y alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como metacrilato. Adecuadamente, el compuesto etilénicamente insaturado puede exhibir cis (E) y trans (Z) isomerismo.

50 Los ejemplos de los compuestos etilénicamente insaturados que tienen 2 ó más átomos de carbono incluyen eteno, propeno, but-1-eno, but-2-eno, isobuteno, pentenos, hexenos, octenos, dodecenos, 1,5-ciclooctadieno, ciclododeceno, metil pentenoato, penteno nitrilo, 1,3 butadieno, 1,3 pentadieno, acetato de vinilo y 1,3, hexadieno. Los compuestos etilénicamente insaturados particularmente preferidos incluyen eteno, oct-1-eno, acetato de vinilo y 1,3-butadieno, especialmente eteno.

60 El proceso de acuerdo con la presente invención puede resultar especialmente ventajoso para la carbonilación de compuestos etilénicamente insaturados que son internamente insaturados, tales como but-2-eno, pent-2-eno, nitrilo, oct-2-eno, oct-3-eno, oct-4-eno o metil pent-3-enoato. Para estos compuestos las reacciones secundarias típicamente ocurren más rápidamente y los productos lineales pueden ser más difíciles de obtener. Convenientemente, los compuestos de la invención pueden permitir una alta regioselectividad hacia un producto lineal que sigue la carbonilación de los compuestos etilénicos internamente insaturados.

65 De preferencia, el proceso de carbonilación es llevado a cabo a una temperatura que se ubica desde 0°C hasta 250° C, más preferiblemente desde 40° C hasta 150° C, todavía más preferiblemente desde 70° C hasta 120° C.

De una manera adecuada, el proceso de carbonilación es llevado a cabo, típicamente, a una presión que es por lo menos la presión atmosférica. De preferencia, el proceso de carbonilación es realizado bajo una presión total mayor que, o igual a,  $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ , más preferiblemente mayor que o igual a  $5 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ , todavía más preferiblemente mayor que o igual a  $10 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ . De preferencia, el proceso de carbonilación es realizado bajo una presión total menor que o igual a  $100 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ , más preferiblemente menor que o igual a  $65 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ , todavía más preferiblemente menor que o igual a  $50 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ .

Las presiones parciales de monóxido de carbono en el rango de 1 hasta 65, particularmente 5 hasta  $50 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  son las preferidas. En el proceso de acuerdo con la presente invención, el monóxido de carbono puede ser utilizado en forma pura o diluido con un gas inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble tal como argón. También pueden estar presentes pequeñas cantidades de hidrógeno, típicamente menores que 5% en volumen.

La relación (volumen / volumen) de un compuesto etilénicamente insaturado al compuesto contentivo de co-reactivo puede variar entre límites amplios y adecuadamente se encuentra en el rango desde 1:0,1 hasta 1:10, preferiblemente desde 2:1 hasta 1:2.

La cantidad de catalizador de la invención utilizada en el proceso de carbonilación del compuesto etilénicamente insaturado no es crítica. Se pueden obtener buenos resultados usando  $10^{-7}$  hasta  $10^{-1}$  moles, más preferiblemente  $10^{-6}$  hasta  $10^{-2}$  moles, de metal del Grupo VIII B o un compuesto del mismo (denominado aquí (a)) por mol de compuesto etilénicamente insaturado.

De preferencia, como aquí se menciona, el proceso es realizado mediante la inclusión de una fuente de aniones como se define aquí en adición a los compuestos de la invención. Adecuadamente, una fuente de aniones separada de los compuestos de la invención puede ser agregada al proceso de carbonilación. De preferencia, como se menciona aquí, los compuestos de la invención incluyen una fuente de aniones. Adecuadamente, la relación molar de aniones a los moles del metal del Grupo VIII B en los compuestos de la invención, cuando se utilizan para carbonilar los compuestos etilénicamente insaturados se ubica entre límites amplios y adecuadamente entre 2:1 hasta 2000:1, preferiblemente 10:1 hasta 200:1.

Adecuadamente, la carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado como se define aquí anteriormente puede ser realizada en uno o más disolventes apróticos. Los disolventes adecuados incluyen cetonas, tales como por ejemplo metilbutilcetona; éteres, tales como por ejemplo anisol (metil fenil éter), 2,5,8-trioxanonano (diglima), dietiléter, tetrahidrofurano, difeniléter, diisopropiléter y el dimetiléter de dietilenglicol; los ésteres, tales como por ejemplo, metilacetato, dimetiladipato y butirolactona; amidas, tales como por ejemplo dimetilacetamida y N-metilpirrolidona; y sulfóxidos y sulfonas, tales como por ejemplo dimetilsulfóxido, di-isopropilsulfona, sulfolane (tetrahidrotiofen-2,2-dióxido) 2-metilsulfolane y 2-metil-4-etilsulfolane.

Muy adecuados son los disolventes apróticos que tienen una constante dieléctrica que está por debajo de un valor de 50, más preferiblemente en el rango desde 3 hasta 8, a 298,15 K y  $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ . En el presente contexto, a constante dieléctrica para un disolvente determinado es utilizada en su significado normal de representar la relación de la capacidad de un condensador con esa sustancia, dieléctrico a la capacidad del mismo condensador con un vacío para dieléctrico. Los valores para las constantes dieléctricas de los líquidos orgánicos comunes puede ser encontrada en los libros de referencia generales, tales como The Handbook of Chemistry and Physics, 76ª edición, editado por David R. Lide y colaboradores, y publicado por CRC Press en 1955, y son usualmente mencionados para una temperatura de aproximadamente  $20^\circ \text{ C}$  ó  $25^\circ \text{ C}$ , es decir aproximadamente 293,15 K ó 298,15 K, y presión atmosférica, es decir, aproximadamente  $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ , o pueden ser rápidamente convertidos a dichas temperatura y presión utilizando los factores de conversión mencionados. Si no hubiera disponible data de literatura para un compuesto particular, la constante dieléctrica puede ser rápidamente medida utilizando los métodos físico-químicos establecidos.

Por ejemplo, la constante dieléctrica del anisol es 4,3 (a 294,2 K), del dietil éter es 4,3 (a 293,2 K), del sulfolane es 43,4 (a 303,2 K), de metilpentanoato es 5,0 (a 293,2 K), de difeniléter es 3,7 (a 283,2 K), de dimetiladipato es 6,8 (a 293,2 K), de tetrahidrofurano es 7,5 (a 295,2 K), de metilnonanoato es 3,9 (a 293,2 K). Un disolvente preferido es anisol.

Si el compuesto co-reactivo es un alcohol, otro disolvente aprótico preferido es el producto de carbonilación éster del compuesto etilénicamente insaturado, monóxido de carbono y alcohol.

El proceso puede ser ventajosamente llevado a cabo en un exceso de ácido aprótico, es decir, a una relación (v/v) de disolvente aprótico a compuesto contentivo del co-reactivo de por lo menos 1:1. De preferencia, esta relación alcanza desde 1:1 hasta 10:1, más preferiblemente desde 1:1 hasta 5:1. Todavía más preferiblemente la relación (v/v) alcanza desde 1,5:1 hasta 3:1,

Los compuestos catalizadores de la presente invención pueden actuar como un catalizador "heterogéneo" o un catalizador "homogéneo".

Por el término catalizador “homogéneo” se quiere decir un catalizador, es decir, un compuesto de la invención, que no es soportado sino simplemente mezclado o formado in situ con los reactivos de la reacción de carbonilación (es decir, el compuesto etilénicamente insaturado, el compuesto contentivo de hidroxilo y el monóxido de carbono), preferiblemente en un disolvente adecuado como el descrito aquí.

5 Por el término catalizador “heterogéneo” se quiere decir un catalizador, es decir, el compuesto de la invención, que es llevado portado sobre un soporte.

10 De este modo, de acuerdo con un séptimo aspecto, la presente invención proporciona un sistema catalizador que comprende un soporte, preferiblemente un soporte insoluble, y un compuesto de la invención como se define aquí. De manera conveniente, la utilización de un soporte insoluble permite la fácil separación del catalizador, por ejemplo por filtración, del medio de reacción.

15 De preferencia, el soporte comprende un polímero tal como una poliolefina, poliestireno y copolímero poliestireno / divinilbenceno; un derivado silicio tal como un sílice funcionalizado, una silicona o un caucho de silicona; u otro material en partículas poroso tal como por ejemplo los óxidos inorgánicos y los cloruros inorgánicos tales como alúmina y montmorillonita.

20 De preferencia, el material de soporte es sílice poroso que tiene un área de superficie en el rango desde 10 hasta 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro total en el rango desde 0,1 hasta 4,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula en el rango desde 10 hasta 500 μm. Más preferiblemente, el área de superficie está en el rango que va desde 50 hasta 500 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poro está en el rango desde 0,5 hasta 2,5 cc/g y el tamaño promedio de partícula está en el rango desde 20 hasta 200 μm. Más deseablemente, el área de superficie está en el rango desde 100 hasta 400 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poro está en el rango desde 0,8 hasta 3,0 cc/g y el tamaño promedio de partícula está en el rango desde 30 hasta 100 μm. El tamaño promedio de poro de los materiales típicos del soporte poroso está en el rango desde 10 hasta 1000 Å. De preferencia, el material de soporte que es utilizado tiene un diámetro promedio de poro desde 50 hasta 500 Å, y más deseablemente desde 75 hasta 350 Å. Puede resultar particularmente deseable deshidratar el sílice a una temperatura desde 100° C hasta 800° C, en un período desde 3 hasta 24 horas.

30 Adecuadamente, el soporte puede ser flexible o un soporte rígido, el soporte insoluble es revestido y/o impregnado con el compuesto de la invención mediante las técnicas ya bien conocidas por los expertos en la técnica. Alternativamente, el compuesto de la invención puede ser fijado a la superficie del soporte insoluble, opcionalmente mediante un enlace covalente e incluye, opcionalmente, una molécula separadora bifuncional con el objeto de separar el compuesto del soporte insoluble.

35 Los compuestos de la invención pueden ser fijados a la superficie del soporte insoluble promoviendo la reacción de un grupo funcional presente en el compuesto de la fórmula I, por ejemplo un sustituyente del ligando L<sub>1</sub> o un sustituyente K, D y E de la mitad ciclopentadienilo con un grupo reactivo complementario presente en, o previamente insertado en, el soporte. La combinación del grupo reactivo del soporte con un sustituyente complementario del compuesto de la invención proporciona un catalizador heterogéneo en el cual el compuesto de la invención y el soporte están enlazados mediante un enlace tal como un éter, éster, amida, amina, urea, o un grupo ceto.

45 La elección de las condiciones de reacción para enlazar un compuesto de la presente invención al soporte depende de la naturaleza del (los) sustituyente(s) del compuesto y de los grupos del soporte. Por ejemplo, se pueden emplear los reactivos tales como carbodiimidias, 1,1'-carbonildiimidazol y los procesos tales como la utilización de anhídridos mezclados en la aminación reductiva.

50 De acuerdo con un aspecto octavo, la presente invención proporciona la utilización de un compuesto de la invención o un compuesto de la invención unido al soporte como un catalizador.

Se apreciará que cualquiera de las características especificadas en el primer aspecto de la invención puede ser vista como característica preferida de los aspectos segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto, séptimo y octavo de la presente invención y viceversa.

55 La invención será descrita en lo que sigue por medio de los siguientes ejemplos no-limitativos.

### Ejemplo 1

#### Preparación de 1,2-bis-(dimetilaminometil) ferroceno.

60 Se agregó n-butil litio (Aldrich, 2,5 molar en hexano, 24 ml, 54 mmol) a la solución de (dimetilaminometil) ferroceno (Aldrich, 13,13 g, 10,69 ml, 48,97 mmol) en dietil éter (80 ml) bajo nitrógeno a una temperatura de 25° C y la mezcla de reacción fue agitada durante 4 horas. La solución roja resultante luego fue enfriada durante 4 horas. La solución roja resultante fue enfriada aproximadamente a -70° C en un baño de hielo seco / acetona y se agregó la sal Eschenmosers (ICH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>) (Aldrich, 10 g, 54 mmol). La reacción se dejó entibiar a la temperatura ambiente y se agitó toda la noche.

La solución resultante fue templada con hidróxido de sodio acuoso excesivo y el producto resultante fue extraído con dietil éter (3 x 80 ml) secado sobre sulfato de magnesio anhidro, filtrado sobre celite y se separaron los volátiles *in vacuo* para rendir el compuesto crudo del título como una sólida cristalina anaranjada clara. El producto crudo fue recristalizado a partir de gasolina liviana con enfriamiento a -17° C y el producto recristalizado se lavó con gasolina fría para rendir el compuesto del título como un sólido anaranjado claro (13,2 g, 74%). El compuesto puede ser posteriormente purificado por sublimación para dar 8,5 g (52%) del compuesto del título (mpt 74° C).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): 4,23 (brd, 2H); 4,11 - 4,10 (t, 1H); 4,04 (s, 5H); 3,43, 3,38, 3,23, 3,18 (Ab quartet, 2H); 2,22 (s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (63 MHz; CDCl<sub>3</sub>): 83,81; 70,40; 69,25; 66,84; 57,35; 45,23.

Análisis Elemental: Encontrado: C 63,7%; H 8,9%; N 9,5%.

Calculado: C 64,0%; H 8,1%; N 9,4%.

## Ejemplo 2

### Preparación de 1,2-bis-(ditertbutilfosfinometil) ferroceno.

Se agregó di-tertbutilfosfina (Aldrich, 0,616 ml, 3,33 mmol) a la solución de 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (ejemplo 1, 0,5 g, 1,66 mmol) en ácido acético anhidro (100 ml) bajo nitrógeno y la mezcla resultante fue agitada a 80° C durante 72 horas. El ácido acético anhidro fue separado *in vacuo* aproximadamente a 70° C para rendir el producto del título crudo como un sólido anaranjado / amarillo. El producto crudo fue recristalizado a partir de etanol con enfriamiento a -17° C, filtrado y el filtrado lavado con etanol frío para rendir el compuesto del título como un sólido amarillo pálido (0,365 g, 44%, 84° C).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): 4,4 (2H, d, J = 2Hz); 3,95 (5H, s); 3,75 (1H, t, 2Hz); 2,8 (2H, dd, 12Hz, 2Hz); 2,6 (2H, dd, 12 Hz, 2Hz); 1,1 (36H, m).

<sup>13</sup>C NMR (63 MHz; CDCl<sub>3</sub>): 86,73 (d, 5,46 Hz); 70,08 (d, 4,41 Hz); 69,4665(s); 63,75 (s); 31,80 (d, 2Hz); 31,45 (d, 1,98 Hz); 29,89 (d, 1,88 Hz).

<sup>31</sup>P NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>): 15,00 ppm.

Análisis Elemental: Encontrado: C 66,79%; H 9,57%.

Calculado: C 66,93%; H 9,63%.

## Ejemplo 3

### Preparación de 1-hidroximetil-2-dimetilaminoetil ferroceno.

Se agregó n-butil litio (Aldrich, 1,6 molar en dietil éter, 5,14 ml, 8,24 mmol) a una solución de 1-dimetilaminometil ferroceno (Aldrich, 1,0 g, 4,12 mmol) en dietil éter (20 mL) bajo argón. La reacción fue agitada durante 3 horas y desarrolló un color rojizo. Luego, la solución fue enfriada en un baño de hielo seco / acetona, paraformaldehído calcinado (0,247 g, exceso 2 veces) agregado y la mezcla resultante agitada toda la noche a temperatura ambiente. Luego la reacción fue templada con agua, extraída con dietil éter, secada sobre MgSO<sub>4</sub> y filtrada sobre Celite. El disolvente fue separado *in vacuo* para rendir el compuesto crudo del título. El producto crudo fue aplicado a una columna de alúmina neutra, que es levigada con gasolina / dietil éter (relación 9:1) para separar el material de comienzo, 1-dimetilaminometil ferroceno. La columna luego fue levigada con acetato de etilo sustancialmente puro para levigar el compuesto del título. El acetato de etilo fue separado *in vacuo*, para rendir el compuesto del título como un aceite anaranjado / masa cristalina.

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 2,131 (s, 6 h), δ 2,735 (d, 1H, 12,512 Hz), δ 3,853 (d, 1H, 12,512 Hz); δ 3,984 (dd, 1H, 2,156 Hz), δ 4,035 (s, 5H), δ 4,060 (dd, 1H, 2,136 Hz), δ 4,071 (d, 1H, 12,207 Hz), δ 4,154 (m, 1H), δ 4,73 (d, 1H, 12,207 Hz).

<sup>13</sup>C NMR (61 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 7,688; δ 84,519, δ 70,615, δ 68,871, δ 68,447, δ 65,369, δ 60,077. δ 58,318, δ 44,414.

COSY 2D <sup>1</sup> H NMR.

Doblete parcialmente oscurecido a 4,071 ppm y su conexión al doblete a 4,73 ppm confirmado.

Espectros infrarrojos (CHCl<sub>3</sub>) (c.a. 0,06 g / 0,8 mL)

2953,8 cm<sup>-1</sup>, 2860,6 cm<sup>-1</sup>, 2826,0 cm<sup>-1</sup>, 2783,4 cm<sup>-1</sup>, 1104,9 cm<sup>-1</sup>.

#### Ejemplo 4

##### 5 Preparación de 1,2-bis-(ditertbutilfosfinometil) ferroceno.

Se agregó di-tertbutilfosfina (Aldrich, 0,54 ml, 2,93 mmol) a una solución de 1-hidroximetil-2-dimetilaminometil ferroceno (ejemplo 3, 0,2 g, 0,753 mmol) en ácido acético anhídrido (15 ml) y anhídrido acético (0,753 mmol) bajo argón y la mezcla resultante fue agitada a 80° C durante 72 horas. El ácido acético anhidro fue separado *in vacuo* aproximadamente a 70° C para rendir el producto del título crudo como un sólido anaranjado / amarillo. El producto crudo fue recristalizado a partir de etanol con enfriamiento a -17° C, filtrado y el filtrado lavado con etanol frío para rendir el compuesto del título como un sólido anaranjado (0,23 g).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 4,351 (d, 2H, 2Hz), δ 4,022 (s, 5H), δ 3,827 (t, 1H, 2 Hz), δ 2,858 (dd, 1 H, J<sub>HH</sub> 15,869 Hz, J<sub>HP1</sub> 3,320 Hz, J<sub>HP2</sub> 1,831 Hz), δ 2,679 (dd, 2 H, J<sub>HH</sub> 15,869 Hz, J<sub>HP</sub> 2,441 Hz), δ 1,166 (d, 18 H, 12,817 Hz), δ 1,123 (d, 18 H, 12,512 Hz).

FTIR (Cloroformo, placas NaCl).

1104,1 cm<sup>-1</sup>, 2863 cm<sup>-1</sup>, 2896,0 cm<sup>-1</sup>, 2940,0 cm<sup>-1</sup>, 2951,8 cm<sup>-1</sup>.

<sup>31</sup>P NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>): 15,00 ppm.

Análisis Elemental: Encontrado: C 66,5%; H 9,6%.

25 Calculado: C 66,9%; H 9,6%.

#### Ejemplo 5

##### 30 Preparación de 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil) ferroceno.

A la solución agitada de 1,2-bis-(dimetilaminometil) ferroceno (ejemplo 1, 0,70 g, 2,32 mmol) en dietil éter (15 cm<sup>3</sup>) bajo argón se agregaron 1,2 equivalentes de n-butil litio (Aldrich, 1,75 mL, 1,6M en dietil éter) y la mezcla fue agitada durante tres horas para rendir una solución roja. La mezcla de reacción fue enfriada en un baño de hielo seco / acetona, calcinada, se agregó paraformaldehído en 2:1 exceso y la mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente toda la noche. La mezcla fue templada con agua y extraída con dietil éter. Los extractos etéreos se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtraron sobre Celite y el disolvente se separó *in vacuo*, para rendir el compuesto del título (0,7 g, 2,12 mmol, 91%) como un aceite anaranjado, que cristalizó parcialmente al enfriarse.

40 <sup>1</sup>H NMR (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 2,133 (s, 6H), δ 2,171 (s, 6H), δ 2,910 (d, 1H, 12,817 Hz), δ 2,998 (d, 1H, 12,512 Hz), δ 3,425 (d, 1 H, 12,817 Hz), δ 3,812 (d, 1 H, 12,512 Hz), δ 3,962 (s, 5H), δ 3,99 (d, 1H, 12,207 Hz) (parcialmente oscurecido por un largo pico cp-anillo en δ 3,962), δ 4,068 (d, 1H, δ 2,136 Hz), δ 4,125 (d, 1H, δ 2,136 Hz), δ 4,747 (d, 1 H, 12,207 Hz).

45 <sup>13</sup>C NMR (60 MHz; CDCl<sub>3</sub>): δ 44,529; δ 45,244; δ 55,798; δ 57,906; δ 60,271; δ 67,944; δ 68,277; δ 69,612; δ 84,850, δ 88,322.

Espectros infrarrojos (CDCl<sub>3</sub> / placas película delgada NaCl)

50 3380,6 cm<sup>-1</sup> (br), 2955,7 cm<sup>-1</sup> (m), 2862,6 cm<sup>-1</sup>, 2825,9 cm<sup>-1</sup> (m), 2774,3 cm<sup>-1</sup> (m), 1353,5 cm<sup>-1</sup> (m), 1104,9 cm<sup>-1</sup> (m), 1038,9 cm<sup>-1</sup> (m), 1006,8 cm<sup>-1</sup> (s).

Análisis Elemental: Encontrado: C 62,3%; H 7,8%; N: 8,8%

55 Calculado: C 61,8%; H 7,9%; N: 8,5%.

#### Ejemplo 6

##### 60 Preparación de 1,2,3-tris-(ditertbutilfosfinometil) ferroceno.

Se agregó di-tertbutilfosfina (Aldrich, 2,60 mL, 13,98 mmol) y anhídrido acético (0,24 mL, 2,33 mmol) se agregó a una solución de 1-hidroximetil-2,3-bis-(dimetilaminometil) ferroceno (ejemplo 5, 0,70 g, 2,12 mmol) en ácido acético (recién destilado de anhídrido acético 25 cm<sup>3</sup>) bajo argón. Luego, la solución fue agitada a 80° C durante 7 días, durante cuyo tiempo la solución se volvió de color anaranjado oscuro. Luego, el disolvente fue separado *in vacuo* y la recristalización realizada a partir de etanol en reflujo junto con enfriamiento a -17° C durante toda la noche para

rendir el compuesto del título (0,43 g, 0,7 mmol, 31%) como un polvo amarillo / anaranjado.

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,12 (dd - pseudo triplete, 36 H, 12,1 Hz),  $\delta$  1,26 (d, 18H, 10,7 Hz),  $\delta$  2,68 (d, 2H, 17,7 Hz),  $\delta$  2,95 (s, 2H),  $\delta$  3,07 (m, 2H),  $\delta$  4,01 (s, 5H),  $\delta$  4,33 (s, 2H).

5

Espectros infrarrojos ( $\text{CHCl}_3$  / placas NaCl película delgada)

$1365,5\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $2357,1\text{ cm}^{-1}$ ,  $2862,8\text{ cm}^{-1}$ ,  $2896,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $2939,1\text{ cm}^{-1}$ .

## 10 Ejemplo 7

### Preparación de 1,2-bis-(d ciclohexilfosfinometil) ferroceno.

15 El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 empleando d ciclohexilfosfina (Strem de 48 High Street Orwell, Royston, Reino Unido SG8 5QW, 659 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis (dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) y ácido acético anhidro (100 ml). Rendimiento 0,421 g.

### Ejemplo 8

### 20 Preparación de 1,2-bis-(di-iso.butilfosfinometil) ferroceno.

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 empleando di-iso-butilfosfina (Strem de 486 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis (dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) y ácido acético anhidro (100 ml). Rendimiento 0,372 g.

25

### Ejemplo 9

### Preparación de 1,2-bis-(d ciclopentilfosfinometil) ferroceno.

30 El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 empleando d ciclopentilfosfina (Strem 566 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis (dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) y ácido acético anhidro (100 ml). Rendimiento 0,432 g.

### 35 Ejemplo 10

### Preparación de 1,2-bis-(di-etilfosfinometil) ferroceno.

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 empleando di-etilfosfina (Strem 299 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis (dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) y ácido acético anhidro (100 ml). Rendimiento 0,254 g.

40

### Ejemplo 11

### Preparación de 1,2-bis-(di-isopropilfosfinometil) ferroceno.

45

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 empleando di-iso-propilfosfina (Digital Speciality Chemicals, 392 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis (dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) y ácido acético anhidro (100 ml). Rendimiento 0,262 g.

### 50 Ejemplo 12

### Preparación de 1,2-bis-(dimetilfosfinometil) ferroceno.

55 El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 2 empleando dimetilfosfina (Digital Speciality Chemicals, 206 mg, 3,33 mmol), 1,2-bis (dimetilaminometil) ferroceno (0,5 g, 1,66 mmol) y ácido acético anhidro (100 ml). Rendimiento 0,285 g.

### Ejemplo 13

### 60 Preparación de 1,2-bis-(diadamantilfosfinometil) ferroceno- bis-metanosulfonato.

Di-adamantilfosfina (preparado de acuerdo con J. R. Goerlich, R. Schmutzler; Phosphorus Sulphur and Silicon; 1995; 102, 211-215, 20,0 g, 0,066 mol) fue agregado a una solución de 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (ejemplo 1, 10 g, 0,033 mol) en ácido acético anhidro (100 ml) bajo nitrógeno y la mezcla resultante fue agitada a  $80^\circ\text{C}$  durante 72 horas. El precipitado amarillo anaranjado que se forma fue filtrado y secado *in vacuo* aproximadamente a  $70^\circ\text{C}$  para rendir el compuesto del título como un sólido anaranjado / amarillo. El compuesto del título era insoluble en un rango

65



de disolventes orgánicos y, por lo tanto, fue purificado por conversión a la sal bis-metanosulfonato mediante la adición de exceso de ácido metanosulfónico a una lechada de metanol del producto crudo. Esto resultó en la disolución completa del producto sal que luego fue aislada mediante la separación del metanol *in vacuo* seguido por lavado con éter y secado para dar el compuesto del título como un sólido amarillo pálido (14,0 g, 54%).

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 4,57 (2H, d,  $J = 2\text{Hz}$ ); 4,35 (5H, s); 4,27 (1H, t, 2Hz); 3,34 (4H, br); 2,6 (6H, br); 2,35 - 2,18 (18 H br); 2,16 - 2,0 (18 H, br); 1,92 - 1,72 (24H, br).

$^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 26,58 ppm.

Análisis Elemental: Encontrado: C 64,15%; H 7,88%.

Calculado: C 64,29%; H 7,94%.

#### 15 Ejemplo 14

##### Preparación de 1,2 bis(di-1-adamantilfosfinometil)ferroceno-bis-metano sulfonato.

La preparación de este ligando fue llevada a cabo de la siguiente manera:

##### 14.1 Preparación de (1-Ad) $_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$

Se agregó rápidamente mediante cánula el tricloruro de fósforo (83  $\text{cm}^3$ , 0,98 mol) a una combinación de cloruro de aluminio (25,0 g, 0,19 mmol) y adamantano (27,2 g, 0,20 mol) rindiendo una suspensión tostada. La reacción fue calentada a reflujo. Después de 10 minutos se formó una suspensión amarillo-anaranjada. La reacción fue sometida a reflujo durante un total de 6 horas. El  $\text{PCl}_3$  excesivo fue separado por destilación a presión atmosférica (BP 75° C). Al enfriarse a la temperatura ambiente, se formó un sólido anaranjado. Se agregó cloroformo (250  $\text{cm}^3$ ) que rindió una suspensión anaranjada, que fue enfriada a 0°C. Se agregó lentamente agua (150  $\text{cm}^3$ ); inicialmente la viscosidad de la suspensión se incrementó, pero ante la adición completa de agua la viscosidad disminuyó. A partir de este punto, la reacción ya no se mantuvo bajo una atmósfera de Ar. La suspensión fue filtrada Buchner para separar la impureza del sólido amarillo-anaranjado. El filtrado consistió de un sistema de dos fases. La fase inferior fue separada utilizando un embudo de separación, se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y filtró Buchner. Los volátiles fueron separados por evaporación giratoria, secando finalmente *in vacuo*, rindiendo un polvo blancuzco. Rendimiento 35,0 g, 99%.

$^{31}\text{P}$  NMR: = 85 ppm, 99% puro. FW = 352,85.

##### 14.2 Preparación de (1-Ad) $_2\text{PH}$ .

$\text{LiAlH}_4$  (2,54 g, 67,0 mmol) fue agregado durante 90 minutos a una solución enfriada (-10° C) de (1-Ad) $_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  (10,00 g, 28,3 mmol) en THF (120  $\text{cm}^3$ ). La reacción se dejó entibiar a la temperatura ambiente, luego se agitó durante 20 horas. La suspensión gris fue enfriada a -10° C. Se agregó HCl (aq. 5  $\text{cm}^3$  c. HCl en 50  $\text{cm}^3$  de agua desgaseada) lentamente mediante jeringa (inicialmente muy lento debido a lo exotérmico de la reacción), rindiendo un sistema de dos fases, con cierto material sólido en la fase inferior. Además, HCl (~ 5  $\text{cm}^3$  c. HCl) fue agregado para mejorar la separación de las capas. La fase superior fue separada mediante una cánula de punta plana, secada sobre  $\text{MgSO}_4$  y filtrada con la cánula. Los volátiles fueron separados *in vacuo* rindiendo el producto como un polvo blanco, aislado en una caja.

Rendimiento 6,00 g, 70%.  $^{31}\text{P}$  NMR: = 17 ppm, 100% puro. FW = 302,44.

##### 14.3 Preparación de 1,2 bis(di-1-adamantilfosfinometil)ferroceno-bis-metano sulfonato.

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento ejemplificado en el ejemplo 13.

#### 55 Ejemplo 15

##### Preparación de 1,2 bis(di-1-(3,5-dimetiladamantil)fosfinometil)ferroceno-bis-metano sulfonato.

15.1 Cloruro di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfínico fue preparado de acuerdo con el método del ejemplo 14.1 salvo la utilización de 1,3 dimetiladamantano 21,7 g (0,132 mol) en vez de adamantano y  $\text{AlCl}_3$  (18,5 g, 0,14 mol). Rendimiento 23,5 g FW: 409,08.  $^{31}\text{P}$  NMR: : 87 ppm (s).

15.2 Di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfina, fue preparado como en el ejemplo 14.2 salvo que se utilizaron 25,0 g cloruro di-1-(3,5-dimetiladamantil) fosfínico en vez de cloruro di-1-adamantil fosfínico. Rendimiento 15,7 g, FW: 358,58.  $^{31}\text{P}$  NMR: : 15,7 ppm (s).

15.3 1,2-bis-(di-1-(3,5-dimetil-adamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metanosulfonato.

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento ejemplificado en el ejemplo 13, salvo que se utilizó di-1-2(3,5-dimetil-adamantil)fosfina (23,69 g, 0,066 mol) en vez de di-adamantilfosfina.

5 Rendimiento 15 g.

### Ejemplo 16

#### 10 Preparación de 1,2 bis(di-1-(4-tert-butil-adamantil)fosfinometil)ferroceno-bis-metano sulfonato.

16.1 Cloruro di-1-(4-tert-butiladamantil) fosfínico fue preparado según el cloruro di-1-adamantil fosfínico del ejemplo 14.1 salvo que se utilizó 4-tert-butiladamantano 25,37 g (0,132 mol) en vez de adamantina, y  $\text{AlCl}_3$  (18,5 g, 0,14 mol). Rendimiento 22,6 g. FW: 464,98.  $^{31}\text{P}$  NMR: : 87 ppm (s).

15 16.2 Di-1-(4-tert-butiladamantil) fosfina, fue preparado según el di-1-adamantil fosfina del ejemplo 14.2 salvo que se utilizaron 13,5 g cloruro di-1-(4-tert-butiladamantil) fosfínico en vez de cloruro di-1-adamantil fosfínico. Rendimiento 9,4 g, FW: 414,48.  $^{31}\text{P}$  NMR: : 18,62 ppm (s).

20 16.3 1,2-bis-(di-1-(4-tert-butil-adamantil)fosfinometil) ferroceno-bis-metanosulfonato.

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento ejemplificado en el ejemplo 13, salvo que se utilizó di-1-(4-tert-butiladamantil)fosfina (27,39 g, 0,066 mol) en vez de di-adamantil fosfina. Rendimiento 14,52 g.

### 25 Ejemplo 17

#### Preparación de 1,2 bis(1-adamantil tert-butil-fosfinometil)ferroceno-bis-metano sulfonato.

30 17.1 Ácido 1-adamantil fosfónico dicloruro.

Este compuesto fue sintetizado de acuerdo con el método de Olah y colaboradores (J. Org. Chem. 1990, 55, 1224-1227).

35 17.2 1-adamantil fosfina.

LiAlH<sub>4</sub> (3,5 g, 74 mmol) fue agregado durante 2 horas a una solución enfriada (0° C) de ácido 1-adamantil fosfónico dicloruro (15 g, 59 mmol) en THF (250 cm<sup>3</sup>). La reacción se dejó entibiar a la temperatura ambiente, luego se agitó durante 20 horas. La suspensión gris fue enfriada (0° C) y se agregó HCl (75 cm<sup>3</sup>, 1M) lentamente mediante jeringa, para rendir un sistema de dos fases con algo de sólido presente en la fase inferior. HCl concentrado (8 cm<sup>3</sup>, 11M) luego fue agregado para mejorar la separación de las dos capas. La fase THF (superior) fue separada mediante una cánula y secada sobre sulfato de magnesio. Después de la filtración con la cánula, los volátiles fueron separados *in vacuo* rindiendo el producto.

45 17.3 1-adamantil tert-butil fosfina.

Se agregó nBuLi (20 cm<sup>3</sup>, 32 mmol 1,6 M sol.) durante 1 hora a una solución enfriada de 1-adamantil fosfina (5,0 g, 30 mmol) en THF (100 cm<sup>3</sup>). La solución se dejó entibiar a la temperatura ambiente y se agitó durante otras 2 horas. La solución fue re-enfriada a 0° C y se agregó tert-butil cloruro (2,78 g, 30 mmol) y la agitación se continuó durante otras 16 horas a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue templada con agua y la fase acuosa extraída con diclorometano (2 x 50 ml). La fase orgánica fue secada sobre sulfato de sodio y evaporada *in vacuo* para rendir el compuesto del título.

50 17.4 1,2 bis-(1-adamantil tert-butil-fosfinometil)ferroceno-bis-metanosulfonato.

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento ejemplificado en el ejemplo 13 salvo que se utilizó 1-adamantil tert-butil fosfina (14,78 g, 0,066 mol) en vez de di-adamantil fosfina. Rendimiento 9,80 g.

### Ejemplo 18

#### 60 Preparación de 1,2 bis-(di-1-diamantilfosfinometil)ferroceno-bis-metanosulfonato.

18.1 Diamantano.

Este fue sintetizado de acuerdo con el método de Tamara y colaboradores, Organic Syntheses, CV 6, 378.

65 18.2 Di-1-(diamantano)fosfínico cloruro.

Preparado de acuerdo con Di-1-adamantil cloruro fosfínico del ejemplo 14.1 salvo utilizando diamantano 20,0 g (0,106 mol) y  $\text{AlCl}_3$  (16,0 g, 0,12 mol). Rendimiento 25,5 g FW: 456,5..  $^{31}\text{P}$  NMR: : 87 ppm(s).

18.3 Di-1-(diamantano)fosfina.

Preparado de acuerdo con Di-1-adamantil fosfina del ejemplo 14.2 salvo que se utilizó 25,0 g de Di-1-(diamantano) cloruro fosfínico. Rendimiento 14,0 g FW: 406..  $^{31}\text{P}$  NMR: : 16,5 ppm(s).

18.4 1,2 bis-(di-1-diamantilfosfinometil)ferroceno-bis-metanosulfonato.

El compuesto del título fue preparado de acuerdo con el procedimiento ejemplificado en el ejemplo 13 salvo que se utilizó di-1-diamantano fosfina (26,79 g, 0,066 mol) en vez de di-adamantil fosfina. Rendimiento 12,5 g.

### Ejemplo 19

#### Preparación de 1,2 bis-(di-(1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxa-2-fosfa-adamantilmetil)) ferroceno.

Se agregó 1,3,5,7-tetrametil-2,4,8-trioxa-6-fosfa-adamantano (obtenido de Cytec, 14,0 g, 0,066 mol) a una solución de 1,2-bis(dimetilaminometil) ferroceno (ejemplo 1, 10 g, 0,033 mol) en ácido acético anhidro (100 ml) bajo nitrógeno y la mezcla resultante fue agitada a 80° C durante 72 horas. El ácido acético anhidro fue retirado *in vacuo* aproximadamente a 70° C para rendir el producto crudo del título como un sólido anaranjado / amarillo. Esto se lavó con metanol caliente para dar el producto como una mezcla de isómeros como un sólido anaranjado. (12,0 g, 58%).

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ): 4,25-3,95 (8H, br, m); 3,46 (4H, br); 1,57-2,0 (8H, br, m); 1,43-1,23 (24H, br m).

$^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ): -27,41 (br), -29,01 (s), -33,9 (br) ppm.

Análisis Elemental: Encontrado: C 57,80%; H 7,35%.

Calculado: C 57,87%; H 7,40%.

### Ejemplo 20

#### Preparación de 1,2 bis-(dimetilaminometil) ferroceno-bis metil yoduro.

Se agregó yoduro de metilo (23,28 g, 0,164 mol) a una solución de 1,2-bis-(dimetilaminometil) ferroceno (ejemplo 1, 20 g, 0,082 mol) en metanol desgaseado (100 ml) y la mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. El precipitado resultante fue separado por filtración, lavado con éter y secado para rendir el compuesto del título (43,0 g).

Análisis Elemental: Encontrado: C 36,8%; H 5,1%, N, 4,8%.

Calculado: C 37,0%; H 5,2%, N, 4,8%.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$ 53,27,  $\delta$ 53,21,  $\delta$ 53,15,  $\delta$ 64,68,  $\delta$ 71,77,  $\delta$ 73,24,  $\delta$ 74,13,  $\delta$ 74,95.

### Ejemplo 21

#### Preparación de 1,2 bis-(dihidroximetilfosfinometil) ferroceno.

Se agregó hidróxido de potasio (8,52 g, 0,152 mol) a una solución de tetrakis(hidroximetil) fosfonio cloruro (Aldrich, 38,54 g de solución acuosa w/w al 80%, 0,162 mol) en metanol desgaseado (40 ml) y se agitó a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno durante 1 hora. La mezcla resultante fue agregada por gotas a una solución desgaseada de 1,2 bis-(dimetilaminometil) ferroceno-bis metil yoduro (ejemplo 20, 19,98 g, 52,2 mmol) en metanol (40 ml) bajo nitrógeno a la temperatura ambiente con agitación. La mezcla resultante fue sometida a reflujo bajo nitrógeno durante 20 horas, y el disolvente separado en vacío para formar un precipitado rojo. Se agregó agua (30 ml), dietil éter (85 ml) y trietilamina (35 ml) al precipitado y la solución se agitó a la temperatura ambiente durante 1 hora. La capa acuosa fue separada y extraída nuevamente con dietil éter (2 x 30 ml). Los extractos etéreos combinados fueron lavados con agua (3 x 20 ml) secados sobre sulfato de sodio y filtrados. El éter fue separado en vacío para rendir el compuesto crudo del título (14,3 g, 94% de rendimiento) como un sólido anaranjado microcristalino. El producto crudo es recristalizados a partir de una solución de diclorometano / metanol tibia con la adición de petróleo liviano y enfriamiento para rendir el compuesto del título (10,69 g, 70% de rendimiento) como cristales amarillo-anaranjados.

Análisis Elemental: Encontrado: C 48,44%; H 4,12%, N, 0,0%.

Calculado: C 48,24%; H 4,02%, N, 0,0%.

$^1\text{H}$  NMR: 1,75 (s, br), 2,70 (dd, 2H,  $J_{\text{HH}}^2$  14,2 Hz,  $J_{\text{HP}}^2$  6,6 Hz), 2,85 (dd, 2 H,  $J_{\text{HH}}^2$  14,2 Hz,  $J_{\text{HP}}^2$  7,9 Hz), 3,71 (t, 1H,  $J_{\text{HH}}^2$  2,44 Hz), 3,58 (s, 5H), 3,98 (d, 2H,  $J_{\text{HH}}$  2,40 Hz), 4,06 (m, 8H).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR: 1,75 (s, br), 2,70 (d, 14,3 Hz), 2,85 (d, 14,3 Hz), 4,04 (m, 1H), 4,06 (s, 8H), 4,08 (s, 5H), 4,1 (m, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR: 23,7 (d,  $J_{\text{PC}}^1$  15,6 Hz), 63,0 (d,  $J_{\text{PC}}^1$  15,6 Hz), 66,0 (s), 67,2 (d,  $J_{\text{PC}}^3$  9,2 Hz), 69,6 (s), 82,6 (d,  $J_{\text{PC}}^2$  14,7 Hz),

$^{31}\text{P}$  NMR: -14,7.

Espectros infrarrojos ( $\text{CHCl}_3$  / placas NaCl película delgada) 3337,8  $\text{cm}^{-1}$  (st, br), otros picos 1104  $\text{cm}^{-1}$  2929,0  $\text{cm}^{-1}$ , 3603,7  $\text{cm}^{-1}$ , 3683,7  $\text{cm}^{-1}$ .

## Ejemplo 22

### Preparación de 1,2-bis(difosfinometil) ferroceno.

1,2 bis-(dihidroximetilfosfinometil) ferroceno (ejemplo 21, 5,45 g, 13,70 mmol) y metabisulfito de sodio (5,21 g, 27,4 mmol) fueron agregados a un sistema disolvente de dos fases que consta de agua destilada (60 ml) y petróleo liviano (60 ml). La mezcla fue sometida a reflujo durante 3 horas al aire. La mezcla resultante fue agitada enfriada y la capa acuosa separada. La capa orgánica fue lavada con agua destilada y el disolvente orgánico separado en vacío para rendir el compuesto del título (2,66 g, 70% rendimiento) como un sólido anaranjado cristalino.

Análisis Elemental: Encontrado: C 51,65 5,1%, N, 5,75

Calculado: C 51,80 5,2%, N, 5,76

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ): 2,7-2,8 (m, 4H), 3,17 (m, 2H), 3,18 (m, 2H), 4,04 (t, 1H,  $J=2,54$  Hz), 4,09 (d, 5H,  $J_{\text{HP}}$  0,4 Hz), 4,13 (d, 2H,  $J=2,54$  Hz).

$^{31}\text{P}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ): 130,0 (t,  $J_{\text{HP}}$  193,0 Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ): 12,9, 65,6, 67,3, 69,4, 86,9.

$^{13}\text{C}$  DEPT NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 12,9 ( $\text{CH}^2$ ), 65,6 (CH), 67,3 (CH), 69,40 (5 x CH).

FTIR (Cloroformo, placas NaCl): 2298,5  $\text{cm}^{-1}$  (fuerte).

Espectro de masa: Encontrado m/z: 278,0088; calculado m/z 278,0077.

## Ejemplo 23

### Preparación de 1,2-bis- $\alpha,\alpha$ -(P-(2,2,6,6-tetrametilfosfinan-4-ona))dimetilferroceno.

2,6-dimetil-2,5-heptadien-4-ona (14,6 g, 0,106 mol) se agregó a 1,2-bis-(difosfinometil) ferroceno (ejemplo 22, 14,7 g, 0,053 mol) y la mezcla se calentó a 120° C bajo nitrógeno durante 20 horas. La mezcla de reacción fue enfriada, el compuesto del título crudo separado por filtración, lavado con penteno (20 ml) y secado en vacío para rendir el compuesto del título como un sólido amarillo-anaranjado (24,9 g, 85% rendimiento). El compuesto del título se caracterizó por  $^{31}\text{P}$  NMR y espectro de masa.

## Ejemplo 24

### Preparación de metil propanoato a partir de etileno, monóxido de carbono y metanol catalizado por un compuesto de la presente invención.

Una autoclave agitada mecánicamente (Hastelloy) de 2 litros de capacidad fue evacuada de aire y luego cargada con una solución de tri(dibencilidenoacetona)dipaladio ( $1,44 \times 10^{-5}$  moles), 1,2-bis-(di-tertbutilfosfinometil) ferroceno del ejemplo 2, ( $7,61 \times 10^{-5}$  moles) y metano ácido sulfónico ( $2,25 \times 10^{-3}$  moles) en 300 ml de metil propanoato / metanol (70% en peso metil propanoato). El autoclave fue calentado a 100° C y cuando estuvo a esa temperatura se agregó etileno ( $8 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$ ) en la parte superior de la presión de vapor de los disolventes e inmediatamente en mezcla equimolar de monóxido de carbono y etileno ( $2 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$ ) agregado al sistema a través de una válvula de regulación de presión fijada a  $10 \times 10^5 \text{Nm}^{-2}$  por encima de la presión del vapor del disolvente. Adecuadamente, la relación molar de etileno a monóxido de carbono en el reactor es de aproximadamente 9:1. La temperatura del reactor fue mantenida a 100° C y a medida que procedía la reacción se agregaba monóxido de carbono adicional y etileno (en base equimolar) a través de una válvula Tescom de regulación de presión. No se observó precipitación

del catalizador.

Las tasas de reacción iniciales medidas en moles de metil propanoato (MeP) por mol de paladio por hora y recambio medido en moles de propanoato de metilo por mol de paladio fueron determinados para el catalizador. Ello puede lograrse mediante un análisis de la cantidad de gas consumido por unidad de tiempo (tasa) y la suma total de gas consumido durante la reacción, asumiendo la conducta ideal del gas y 100% de selectividad al metil propanoato.

La reacción fue repetida (Tanda 2) y las tasas iniciales de reacción y números de recambio calculados como se describió anteriormente. Los datos para ambas tandas se muestran en la tabla 1.

10

Tabla 1

	Tasa Inicial Máxima (moles MeP / mol Pd/hr) Tasa Inicial	Número de recambio (moles MeP/mol Pd/hr) después de 3 horas
Tanda 1	31.810	59.941
Tanda 2	30.322	63.941

### Ejemplo comparativo 25

15

Preparación de metil propanoato a partir de etileno, monóxido de carbono y metanol catalizado mediante un catalizador conocido.

El ejemplo 24 fue repetido dos veces (Tandas 3 y 4 respectivamente) excepto que el sistema catalizador fue como se divulga en el documento WO 96/19434 y obtenido cargando el autoclave con tri(dibencilidenacetona) dipaladio ( $1,44 \times 10^{-5}$  moles), 1,2 bis (di-t-butilfosfinometil)benceno ( $7,61 \times 10^{-5}$  moles) y ácido metano sulfónico ( $2,25 \times 10^{-3}$  moles) en metil propanoato / metanol (300 ml, 70% en peso propanoato de metilo).

20

Las tasas de reacción iniciales (moles MeP/mol Pd por hora) y los números de recambio (moles Pd/ moles MeP) para el catalizador fueron calculados según se describe en el ejemplo 24 anterior. Los resultados son presentados en la tabla 2 a continuación.

25

Tabla 2

	Tasa Inicial Máxima (moles Pd / moles MeP/hr)	Número de recambio después de 3 horas (moles Pd/mol MeP)
Tanda 1	29.730	48.386
Tanda 2	30.335	51.997

30

Los resultados demuestran (véase la tabla 1 y la tabla 2) que el catalizador de la presente invención, paladio 1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil) ferroceno y paladio 1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil) benceno muestran tasas iniciales de reacción catalítica comparables. Sin embargo, el número de recambios para el catalizador de la presente invención es significativamente superior que aquel para el catalizador paladio 1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil) benceno, indicando así que el compuesto de la presente invención aumenta la tasa de reacción de carbonilación en comparación con el sistema bidentato conocido.

35

### Ejemplo 26

Preparación de metil propanoato a partir de etileno, monóxido de carbono y metanol catalizados mediante un compuesto de la presente invención.

40

Se repitió el ejemplo 24 (Tandas 5 hasta 9 respectivamente) salvo que el sistema catalizador empleado fue obtenido cargando el autoclave con 1,2-bis-(di-1-adamantilfosfinometil) ferroceno-bis-metano sulfonato (ejemplo 13 ó 14,  $7,61 \times 10^{-5}$  moles), tri(dibencilidenoacetona) paladio ( $1,44 \times 10^{-5}$  moles) y ácido metano sulfónico ( $2,25 \times 10^{-3}$  moles) en metil propanoato / metanol (300 ml, 70% en peso metil propanoato).

45

Las tasas de reacción iniciales (moles MeP / mol Pd por hora) y los números de recambio (moles Pd/moles MeP) para el catalizador fueron calculados como se describe en el ejemplo 24 anterior. Los resultados se presentan en la tabla 3 que aparece debajo.

50

Tabla 3

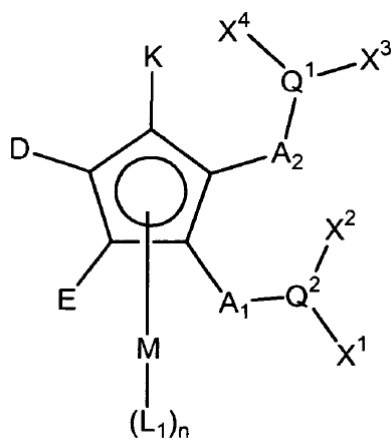
	Tasa Inicial Máxima (moles Pd / moles MeP/hr)	Número de recambio después de 3 horas (moles Pd/mol MeP)
Tanda 5	52.854	67.885
Tanda 6	37.034	64.996
Tanda 7	35.986	64.441
Tanda 8	40.781	62.108
Tanda 9	39.251	62.108

- 5 Los resultados demuestran (véase la tabla 3 y la tabla 2) que el catalizador de la presente invención, paladio 1,2-bis-(di-t-adamantilfosfinometil) ferroceno-bis- metano sulfonato muestra una tasa catalítica inicial significativamente superior y un número de recambio significativamente superior que el catalizador paladio 1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil) benceno conocido, indicando así que el compuesto de la presente invención aumenta la tasa de la reacción de carbonilación en comparación con el sistema bidentato conocido.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto obtenible por medio de la combinación de:

- 5 (a) un metal del Grupo VIII B o un compuesto del mismo; y  
 (b) un compuesto de fórmula I o una sal del mismo:



(I)

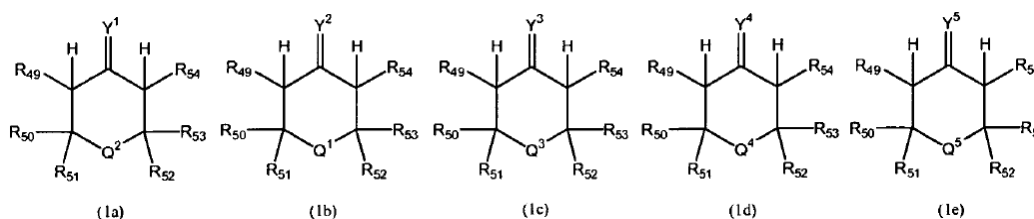
- 10 en la cual:
- A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub>, y A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> y A<sub>5</sub> (de estar presentes), cada uno representa independientemente -CH<sub>2</sub>- o -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-;
- 15 K es seleccionado a partir del grupo que consta de hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, fenilo insustituido, trifluometilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilfenilo o -A<sub>3</sub>-Q<sup>3</sup>(X<sup>5</sup>)X<sup>6</sup>;
- D es seleccionado a partir del grupo que consta de hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, fenilo insustituido, trifluometilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilfenilo o -A<sub>4</sub>-Q<sup>4</sup>(X<sup>7</sup>)X<sup>8</sup>;
- 20 E es seleccionado a partir del grupo que consta de hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo insustituido, fenilo insustituido, trifluometilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilfenilo o -A<sub>5</sub>-Q<sup>5</sup>(X<sup>9</sup>)X<sup>10</sup>;
- o ambos, D y E, junto con los átomos de carbono del anillo ciclopentadienilo al cual se unen forman un anillo fenilo opcionalmente sustituido;
- 25 X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>), congresilo o adamantilo, X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>), congresilo o adamantilo, o X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa-adamantilo opcionalmente sustituido, o X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> junto con Q<sup>2</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula 1a;
- 30 X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>), congresilo o adamantilo, X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>), congresilo o adamantilo, o X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa-adamantilo opcionalmente sustituido, o X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> junto con Q<sup>1</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula 1b;
- 35 X<sup>5</sup> representa CR<sup>13</sup>(R<sup>14</sup>)(R<sup>15</sup>), congresilo o adamantilo, X<sup>6</sup> representa CR<sup>16</sup>(R<sup>17</sup>)(R<sup>18</sup>), congresilo o adamantilo, o X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> junto con Q<sup>3</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa-adamantilo opcionalmente sustituido, o X<sup>5</sup> y X<sup>6</sup> junto con Q<sup>3</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula 1c;
- 40 X<sup>7</sup> representa CR<sup>31</sup>(R<sup>32</sup>)(R<sup>33</sup>), congresilo o adamantilo, X<sup>8</sup> representa CR<sup>34</sup>(R<sup>35</sup>)(R<sup>36</sup>), congresilo o adamantilo, o X<sup>7</sup> y X<sup>8</sup> junto con Q<sup>4</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa-adamantilo opcionalmente sustituido, o X<sup>7</sup> y X<sup>8</sup> junto con Q<sup>4</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula 1d;
- 45 X<sup>9</sup> representa CR<sup>37</sup>(R<sup>38</sup>)(R<sup>39</sup>), congresilo o adamantilo, X<sup>10</sup> representa CR<sup>40</sup>(R<sup>41</sup>)(R<sup>42</sup>), congresilo o adamantilo, o X<sup>9</sup> y X<sup>10</sup> junto con Q<sup>5</sup> al cual se unen forman un grupo 2-fosfa-adamantilo opcionalmente sustituido, o X<sup>9</sup> y X<sup>10</sup> junto con Q<sup>5</sup> al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula 1e;
- Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup>, y, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> y Q<sup>5</sup> (de estar presentes) cada uno representa fósforo;

M representa un metal del Grupo VIII B o catión metal del mismo;

L<sub>1</sub> representa un grupo ciclopentadienilo o indenilo opcionalmente sustituido;

- 5 R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup>, de estar presentes, cada uno representa independientemente hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no sustituido; o uno o más de los grupos R<sup>1</sup> hasta R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> hasta R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> hasta R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> hasta R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> hasta R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> hasta R<sup>18</sup>, R<sup>31</sup> hasta R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup> hasta R<sup>36</sup>, R<sup>37</sup> hasta R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup> hasta R<sup>42</sup>, junto con el átomo de carbono al cual se unen, cada uno independientemente forma una estructura alquilo cíclica; o uno o más de los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup> y R<sup>17</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup>, R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup>, R<sup>37</sup> y R<sup>38</sup>, R<sup>40</sup> y R<sup>41</sup>, junto con el átomo de carbono al cual se unen, cada uno independientemente forma una estructura alquilo cíclica;

los sistemas de anillo de las fórmulas 1a, 1b, 1c, 1d y 1e son representados por las fórmulas



- 15 en las que R<sup>49</sup> y R<sup>54</sup> cada uno representa independientemente hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no sustituido; R<sup>50</sup> hasta R<sup>53</sup> cada uno representa independientemente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo opcionalmente sustituido, trifluometilo o fenilo opcionalmente sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no sustituido u OR<sup>19</sup>, donde R<sup>19</sup> representa C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no sustituido; e Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup> y Y<sup>5</sup>, cada uno representa oxígeno; y

20 n = 1.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, en el que, si K representa -A<sub>3</sub>-Q<sup>3</sup>(X<sup>5</sup>)X<sup>6</sup> y E representa -A<sub>5</sub>-Q<sup>5</sup>(X<sup>9</sup>)X<sup>10</sup>, entonces D representa -A<sub>4</sub>-Q<sup>4</sup>(X<sup>7</sup>)X<sup>8</sup>.

- 25 3. Un compuesto según la reivindicación 1 ó 2, en el que R<sup>50</sup> hasta R<sup>53</sup> son idénticos y representan un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo no sustituido.

- 30 4. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada uno de R<sup>1</sup> hasta R<sup>18</sup> y R<sup>31</sup> hasta R<sup>42</sup> no representa hidrógeno.

- 35 5. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que adamantilo representa adamantilo insustituido o adamantilo sustituido con uno o más sustituyentes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido, o una combinación de los mismos.

6. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que 2-fosfa-adamantilo representa 2-fosfa-adamantilo insustituido o 2-fosfa-adamantilo sustituido con uno o más sustituyentes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo insustituido, o una combinación de los mismos.

- 40 7. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que 2-fosfa-adamantilo incluye uno o más átomos de oxígeno en el esqueleto 2-fosfa-adamantilo.

8. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que congresilo representa congresilo insustituido.

- 45 9. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que X<sup>1</sup> es idéntico a X<sup>3</sup>, y X<sup>5</sup>, X<sup>7</sup> y X<sup>9</sup> de estar presente.

- 50 10. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que X<sup>2</sup> es idéntico a X<sup>4</sup>, y X<sup>6</sup>, X<sup>8</sup> y X<sup>10</sup> de estar presente.

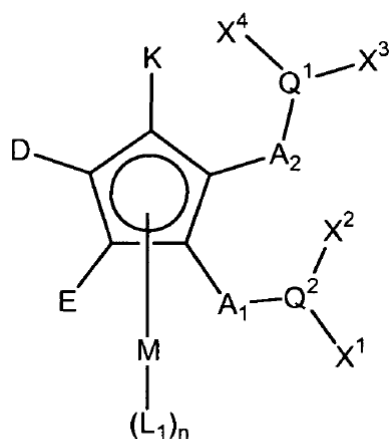
11. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa CR<sup>4</sup>(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>), X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa CR<sup>10</sup>(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>).

- 55 12. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa adamantilo, X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa adamantilo;

13. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que X<sup>1</sup> representa CR<sup>1</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>), X<sup>2</sup> representa congresilo, X<sup>3</sup> representa CR<sup>7</sup>(R<sup>8</sup>)(R<sup>9</sup>) y X<sup>4</sup> representa congresilo.



14. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que  $X^1$  hasta  $X^4$  cada uno independientemente representa adamantilo.
- 5 15. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que  $X^1$  hasta  $X^4$  cada uno independientemente representa congresilo.
16. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula Ia, y  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula Ib.
- 10 17. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un grupo 2-fosfa-adamantilo, y  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un grupo 2-fosfa-adamantilo.
18. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que K representa hidrógeno.
- 15 19. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que K representa  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$ .
20. Un compuesto según la reivindicación 19, en el que  $-A_3-Q^3(X^5)X^6$  es idéntico a  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ .
- 20 21. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que D y E ambos representan hidrógeno.
22. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que D representa  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$ .
- 25 23. Un compuesto según la reivindicación 22, en el que  $-A_4-Q^4(X^7)X^8$  es idéntico a  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ .
24. Un compuesto según la reivindicación 22 ó 23, en el que E representa hidrógeno.
25. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, 22 ó 23, en el que E representa  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$ .
- 30 26. Un compuesto según la reivindicación 25, en el que  $-A_5-Q^5(X^9)X^{10}$  es idéntico a  $-A_2-Q^1(X^3)X^4$ .
27. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $A_1$  y  $A_2$ , y  $A_3$ ,  $A_4$  y  $A_5$ , de estar presentes son idénticos.
- 35 28. Un compuesto según la reivindicación 27, en el que cada uno de  $A_1$  y  $A_2$ , y  $A_3$ ,  $A_4$  y  $A_5$ , de estar presentes representan  $-CH_2-$ .
29. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que  $L_1$  es ciclopentadienilo insustituido.
- 40 30. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que M representa hierro o un catión metal del mismo.
- 45 31. Un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que puede obtenerse combinando: (a) paladio o un compuesto del mismo; y (b) un compuesto de fórmula I como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 50 32. Un proceso para la preparación de un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, que comprende combinar (a) un metal del Grupo VIII B o un compuesto del mismo; y (b) un compuesto de fórmula I como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30.
- 55 33. Un compuesto de fórmula I

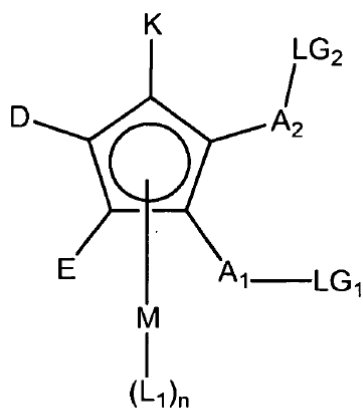


(I)

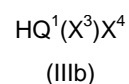
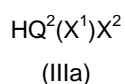
en el que  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $K$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $M$ ,  $L_1$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$  y  $n$  son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.

5 34. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula I como se define en la reivindicación 33, que comprende reaccionar un compuesto de fórmula II en el que  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $K$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $M$ ,  $L_1$  y  $n$  son como se definen para un compuesto de fórmula I, y  $LG_1$  y  $LG_2$  representan grupos residuales adecuados, con un compuesto de fórmula IIIa y IIIb

10



(II)



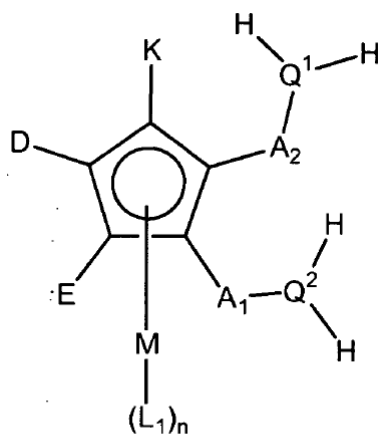
en el que  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $Q^2$ ,  $X^3$ ,  $X^4$  y  $Q^1$  son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.

15

35. Un compuesto de fórmula II como se define en la reivindicación 34.

36. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula I en el que  $K$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $M$ ,  $A_2$ ,  $A_1$ ,  $L_1$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$  y  $n$  son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, y  $X^1$  y  $X^2$  junto con  $Q^2$  al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula Ia como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, y  $X^3$  y  $X^4$  junto con  $Q^1$  al cual se unen forman un sistema de anillo de fórmula Ib como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, que comprende la reacción de un compuesto de fórmula XV

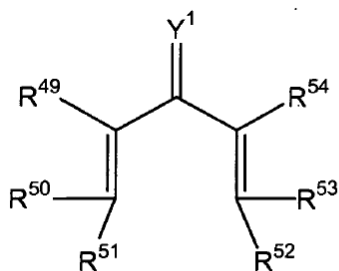
20



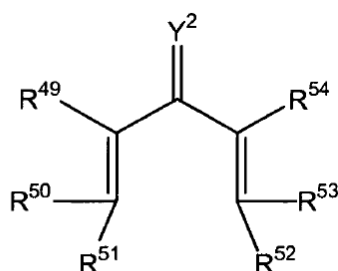
(XV)

en el que K, D, E, M, A<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, L<sub>1</sub>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> y n son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, con un compuesto de fórmula XVIa y XVIb

5



(XVIa)



(XVIb)

en el que Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, R<sup>49</sup> hasta R<sup>55</sup> son como se definen para el compuesto de fórmula I.

- 10 37. Un compuesto de fórmula XV como se define en la reivindicación 36.
- 15 38. Un proceso para la carbonilación de un compuesto etilénicamente insaturado que comprende poner en contacto un compuesto etilénicamente insaturado con monóxido de carbono y un co-reactivo en presencia de un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.
- 20 39. Un proceso como se define en la reivindicación 38, en el que el co-reactivo incluye un compuesto que contiene un grupo hidroxilo.
40. Un proceso según la reivindicación 38 ó 39, en el que el compuesto etilénicamente insaturado comprende etileno, 1,3-butadieno, oct-1-eno o acetato de vinilo, preferiblemente etileno.
41. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 38 a 40, que incluye además la etapa de incluir una fuente de aniones.
- 25 42. Una composición que comprende un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31 unido a un soporte.
43. Uso de un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31 ó una composición como se define en la reivindicación 42 como catalizador.