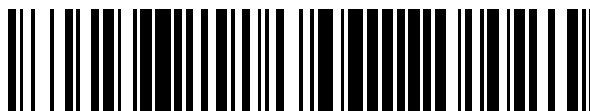


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 817**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/22** (2006.01)

**C07B 37/02** (2006.01)

**C07B 63/04** (2006.01)

**C07C 2/74** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2007 E 07729915 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2035355**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dienos mediante una hidrodimerización**

30 Prioridad:

**05.07.2006 DE 102006031413**

**18.05.2007 DE 102007023515**

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

**29.05.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**

**Rellinghauser Strasse 1-11**

**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BREHME, VOLKER;**

**NEUMANN, MANFRED;**

**BAUER, FRANK y**

**RÖTTGER, DIRK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 463 817 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

Procedimiento para la preparación de dienos mediante una hidrodimerización

- 5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir mediante una hidrodimerización de olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados, en presencia de un agente de reducción y de un compuesto complejo de un metal y un carbeno.
- 10 El 1,7-octadieno se utiliza como un comonomero o con el fin de realizar la reticulación posterior de poliolefinas para la producción de materiales sintéticos. Además de esto, las 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir constituyen unas valiosas sustancias de partida para la producción de  $\alpha,\omega$ -dioles o respectivamente de  $\alpha,\omega$ -diaminas o de ácido sebácico que, por su parte, son interesantes para la preparación de poliésteres o respectivamente de poliamidas o resinas alquídicas. Además, el 1,7-octadieno sirve como un educto (producto de partida) para la preparación del 1-octeno - que es un comonomero para la preparación de materiales sintéticos.
- 15 Unos procedimientos para la preparación de 1,7-octadieno a partir de 1,3-butadieno mediante una hidrodimerización han sido descritos en numerosas publicaciones.
- 20 Gardner y colaboradores describen en Tetrahedron Lett. 2 (1972) 163-164 la reacción de 1,3-butadieno con ácido fórmico en presencia de diferentes catalizadores, tales como, por ejemplo, diaceto-paladio(II) ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ),  $\text{Li}_2\text{PtCl}_4$  o unos compuestos complejos de paladio con ligandos de fosfinas para formar el 1,6-octadieno. Asimismo, se describe que, en el caso de una reacción de 1,3-butadieno con ácido fórmico en el seno de dimetilformamida y en presencia de un catalizador de  $\text{Li}_2\text{PtCl}_4$ , resulta hasta 80 % de 1,7-octadieno.
- 25 Roffia y colaboradores describen, en J. Organomet. Chem. 55 (1973) 405-407, asimismo la reacción de 1,3-butadieno con ácido fórmico. Como compuesto precursor del catalizador se emplea  $(\text{PPh}_3)\text{PdCl}_2$ , que es reducido en las mencionadas condiciones de reacción. Como producto se obtiene una mezcla de 1,3,7-octatrieno, 1,7-octadieno y 1,6-octadieno.
- 30 En J. Mol. Catal., 15 (1982) 377 - 381, Pittmann y colaboradores describen la utilización de unos catalizadores constituidos sobre la base de paladio con ligandos de fosfinas para la preparación del 1,7-octadieno. La selectividad más alta de 93 %, referida al 1,7-octadieno, se consigue en este caso al utilizar ligandos de trietilfosfina.
- 35 Los documentos de patentes europeas EP 0 004 408 B1 y EP 0 004 410 B1 describen un procedimiento para la preparación del 1,7-octadieno a partir del 1,3-butadieno en presencia de un catalizador de paladio y una fosfina. El documento EP 0 004 410 describe adicionalmente el empleo de paladio, platino o rodio sobre un material de soporte inerte como catalizador concomitante.
- 40 El documento EP 0 007 666 B1 describe asimismo un procedimiento para la preparación del 1,7-octadieno a partir del 1,3-butadieno en presencia de un catalizador de paladio y una fosfina; este procedimiento se distingue por el empleo de formiatos como agentes de reducción.
- 45 Los documentos EP 0 012 472 y EP 0 012 475 divulgan un procedimiento, en el que se prepara el 1,7-octadieno en presencia de un catalizador de paladio y de compuestos orgánicos terciarios de fósforo, tales como, por ejemplo, unos organofosfonitos o respectivamente organofosfinitos o unas mezclas de éstos, a partir de 1,3-butadieno y ácido fórmico o respectivamente de unos formiatos.
- 50 El documento EP 0 008 139 B1 describe un procedimiento para la preparación del 1,7-octadieno a partir de 1,3-butadieno en presencia de un catalizador de paladio, de fosfinas terciarias y de un disolvente, escogido entre dialquilsulfóxidos o respectivamente dialquilformamidas, en ausencia de una base.
- 55 Los dos documentos de publicación de solicitudes de patentes alemanas DE 30 24 877 A1 y DE 30 24 878 A1 describen un procedimiento para la hidrodimerización del 1,3-butadieno para dar el 1,7-octadieno mediante un catalizador de paladio y una fosfina, empleándose como agente de reducción hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y de dióxido de carbono.
- 60 El documento DE 30 24 879 A1 describe un procedimiento para la hidrodimerización del 1,3-butadieno para dar el 1,7-octadieno mediante un catalizador de paladio y una fosfina y un agente de reducción, empleándose como disolvente un heterociclo nitrogenado que contiene oxígeno. Después de la separación por destilación del 1,7-octadieno, la fracción de colas de la destilación, que contiene el catalizador, se devuelve a la hidrodimerización.
- 65 El documento DE 30 34 098 A1 describe un procedimiento para la preparación de alcadienos mediante una hidrodimerización del 1,3-butadieno o isopreno en presencia de un catalizador de paladio o platino en una solución de un sulfolano, conteniendo la mezcla de reacción unos alquilaminoformiatos terciarios y unos compuestos de fosfinas. También en el presente caso, el catalizador se separa después de la hidrodimerización y a continuación se devuelve a la hidrodimerización.

El documento de solicitud de patente japonesa JP 09-087207 A describe la dimerización de alcadienos, tales como, por ejemplo, el 1,3-butadieno, en presencia de un agente de reducción y de un catalizador de paladio y un fosfinito. En este caso, se consiguen unos rendimientos del octadieno de 94,7 %, siendo de 97,1 % la pureza del 1,7-octadieno.

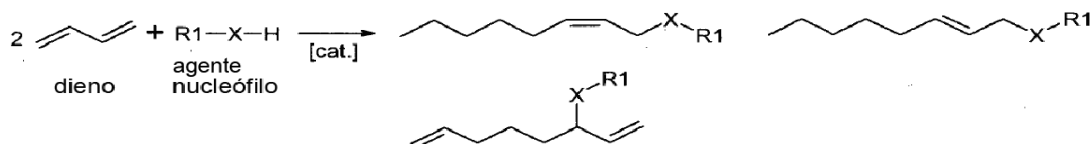
El documento EP 0 704 417 A2 describe un procedimiento para la preparación de octadienos a partir del 1,3-butadieno y del ácido fórmico en presencia de un catalizador de paladio con unos ligandos fosforados, no estando situada la presión del sistema por encima de la presión de vapor del butadieno. La relación cuantitativa del 1,7-octadieno al 1,6-octadieno en el producto es de 89 por 11.

El documento DE 101 49 347 A1 divulga un procedimiento para la preparación del 1-octeno en un proceso de dos etapas. En la primera etapa, el 1,3-butadieno se convierte químicamente, en presencia de un catalizador de telomerización y de un agente de reducción, en el 1,7-octadieno; en la segunda etapa, el 1,7-octadieno se hidrogena parcialmente para dar el 1-octeno. Como catalizador de telomerización se describen numerosos compuestos de níquel, rodio, paladio y platino, entre otros se mencionan también ciertos compuestos de Pd(0) con unos ligandos de carbenos. Como adecuados ligandos de carbenos se mencionan 2,3-dihidro-1H-imidazol-2-ilidenos disustituídos en posiciones 1,3, 4,5-dihidro-1H-triazol-5-ilidenos disustituídos en posiciones 1,3 y eventualmente 2,3-dihidrotiazol-2-ilidenos.

Los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 2005/047217 y WO 2005/047218 divulgan en cada caso un procedimiento para la preparación de 1-octeno en un proceso de dos etapas. En la primera etapa del procedimiento, el 1,3-butadieno se convierte químicamente en el 1,7-octadieno en presencia de un compuesto complejo de paladio, que contiene uno o varios compuestos fosforados monodentados trisustituídos y un donante de hidrógeno en el seno de un disolvente aprótico polar.

El documento DE 101 28 144 A1 divulga un procedimiento para la telomerización de olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados con unos agentes nucleófilos, empleándose como catalizador un compuesto complejo de paladio y un carbeno.

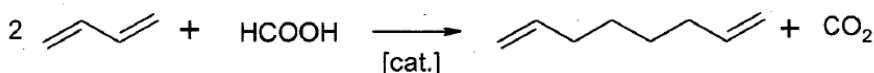
Por el concepto de "una telomerización" se entiende la conversión química de unas olefinas que tienen unos enlaces dobles conjugados en presencia de unos agentes nucleófilos. Como productos resultan unos compuestos, que están constituidos a base de dos equivalentes del dieno, así como de un equivalente del agente nucleófilo, constituyendo el producto una mezcla de varios compuestos - tal como lo muestra el Esquema de reacción 1.



**Esquema de reacción 1**

Como productos principales de una telomerización resultan unos 2,7-octadienos sustituidos en la posición 1, como productos secundarios resultan en este caso unos 1,7-octadienos sustituidos en la posición 3. En el caso de la utilización de unos catalizadores de telomerización, que han sido modificados con unos ligandos de carbenos, se alcanzan unas relaciones del producto principal al producto secundario de hasta 98 por 2 (Chem. Eur. J. 10 (2004) 3891-3900).

Al contrario que esto, en el caso de una hidrodimerización, la conversión química de dos equivalentes de una olefina con enlaces dobles conjugados en presencia de un agente de reducción se efectúa de acuerdo con el siguiente Esquema de reacción 2:



**Esquema de reacción 2**

El agente de reducción empleado en el caso de una hidrodimerización sirve como suministrador de hidrógeno; en el caso del ácido fórmico como agente de reducción, resulta dióxido de carbono como producto de acoplamiento. El producto principal de la hidrodimerización del 1,3-butadieno es el 1,7-octadieno.

Los procedimientos de hidrodimerización del 1,3-butadieno para dar el 1,7-octadieno en presencia de unos catalizadores de paladio modificados con fósforo, tienen una productividad (TON), una actividad (TOF) y/o una selectividad pequeñas, siendo definidas éstas de la siguiente manera:

TON =  $n(\text{producto}) / n(\text{catalizador})$  o respectivamente

TOF =  $n(\text{producto}) / [n(\text{catalizador}) \cdot \text{tiempo}]$

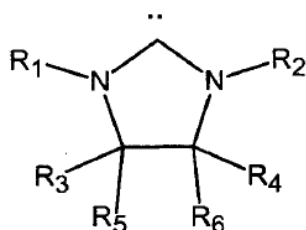
Selectividad =  $n(\text{producto}) / [n(\text{producto}) + n(\text{productos secundarios})]$ .

Por lo general, los compuestos fosforados trivalentes son sensibles frente al oxígeno y se oxidan fácilmente para dar las correspondientes especies fosforadas pentavalentes, con lo que va acompañada una desactivación del catalizador. La devolución de estos catalizadores de paladio modificados con fósforo, a causa de su alta sensibilidad, es difícil y se puede realizar a escala técnica solamente con grandes pérdidas de actividad. Los compuestos complejos de paladio(II) y de fosfinas son reducidos en las condiciones de reacción de la hidrodimerización y resultan unos compuestos intermedios térmicamente inestables. Si unos compuestos complejos de paladio son modificados con trialquil-fosfinas, entonces resultan unos catalizadores activos y selectivos en lo que se refiere al 1,7-octadieno. Las trialquil-fosfinas son, no obstante, piróforas, caras y difíciles de emplear a la escala técnica. Las triaril-fosfinas, que son mejores de manipular, muestran, en comparación con las trialquil-fosfinas, una selectividad manifiestamente peor al realizar la hidrodimerización. En los procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica, estos compuestos de fosfinas se añaden a la hidrodimerización en un exceso. También en el caso de la manipulación de fosfonitos y fosfinitos en unas instalaciones a gran escala técnica, se han de adoptar ciertas medidas de seguridad, puesto que estos compuestos son sensibles frente a la hidrólisis y a los ácidos. La utilización de ácido fórmico o respectivamente de derivados del ácido fórmico en el caso de la hidrodimerización repercute, de un modo correspondiente, negativamente sobre la estabilidad de los catalizadores modificados con fosfonitos o respectivamente fosfinitos.

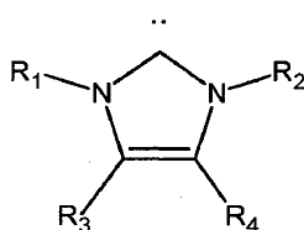
Por lo tanto, la misión del presente invento consistió en poner a disposición un procedimiento para la preparación de 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir mediante una hidrodimerización, el cual se ha de distinguir por una manipulación simplificada del catalizador así como también por una alta productividad del catalizador. En particular, se deberían alcanzar unas altas selectividades en lo que se refiere al 1,7-octadieno sustituido o sin sustituir.

Sorprendentemente, se encontró que unas 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir se pueden preparar mediante una hidrodimerización de olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados en presencia de un agente de reducción y de un catalizador, de acuerdo con un nuevo procedimiento, que se distingue por el hecho de que como catalizador se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que tiene un metal de los grupos 8<sup>o</sup> hasta 10<sup>o</sup> del sistema periódico de los elementos químicos y por lo menos un ligando de carbeno. El procedimiento conforme al invento tiene, frente a unos procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica, una selectividad mejorada así como también una productividad más alta. En el caso de los procedimientos conformes al invento, por ejemplo, al llevar a cabo la hidrodimerización del 1,3-butadieno con ácido fórmico, se pueden realizar unas productividades del catalizador mayores que 10.000. En particular, se puso de manifiesto que en el caso del empleo de unos agentes estabilizadores, escogidos entre fenoles alquilados y radicales N-oxilo estables, para las olefinas no cíclicas, se requieren unas cantidades más pequeñas del catalizador en comparación con la utilización de 4-terc.-butil-catecol - que es el agente estabilizador conforme al estado de la técnica -. Además, esta variante de procedimiento del procedimiento conforme al invento se distingue por una pequeña formación de productos secundarios. El procedimiento conforme al invento tiene, por consiguiente, una seguridad de procedimiento más alta frente a la de los procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica, así como también una alta productividad del catalizador.

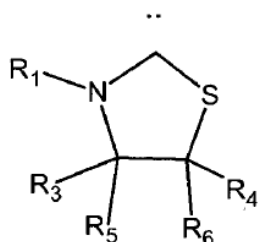
Es objeto del invento un procedimiento para la preparación de 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir mediante una hidrodimerización de olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados en presencia de un agente de reducción y de un catalizador, que está caracterizado por que como catalizador se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene un metal de los grupos 8<sup>o</sup> hasta 10<sup>o</sup> del sistema periódico de los elementos químicos y que tiene por lo menos un ligando de carbeno de acuerdo con la estructura 1, 2, 3 ó 4



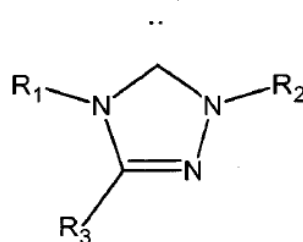
(1)



(2)



(3)



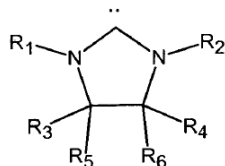
(4)

con:

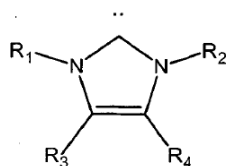
 $R_1, R_2 = -(CH_2)_n-B$ **B** = un grupo arilo mono- o policíclico con 6 hasta 14 átomos de carbono o un heterociclo mono- o policíclico con 5 hasta 14 átomos de carbono y heteroátomos, teniendo este heterociclo desde 1 hasta 3 heteroátomos, escogidos entre el conjunto formado por N, O y S,**n** = 0 - 4**R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>** = hidrógeno, alquilo, heteroarilo, arilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, -OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo), -N(alquilo)<sub>2</sub>, NH(arilo), -N(arilo)<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, teniendo los grupos alquilo desde 1 hasta 12 y los grupos arilo desde 5 hasta 14 átomos de carbono y pudiendo los sustituyentes de los tipos **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** ser también una parte de un anillo alifático o aromático que establece un puente,

y los sustituyentes de los tipos **R<sub>1</sub>** y **R<sub>2</sub>** son iguales o diferentes así como están sustituidos o sin sustituir, y los sustituyentes de los tipos **R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>** son asimismo iguales o diferentes así como están sustituidos o sin sustituir, y como agentes reductores se emplean ácido fórmico y/o unos formiatos.

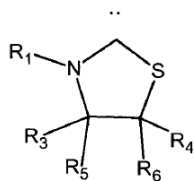
El procedimiento conforme al invento para la preparación de 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir mediante una hidrodimerización de olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados, en presencia de un agente de reducción y de un catalizador, se distingue por el hecho de que, como catalizador se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene un metal de los grupos 8° hasta 10° del sistema periódico de los elementos químicos y por lo menos un ligando de carbeno de acuerdo con la estructura **1, 2, 3 o 4**



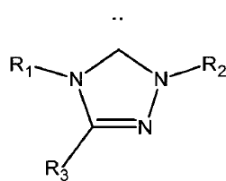
(1)



(2)



(3)



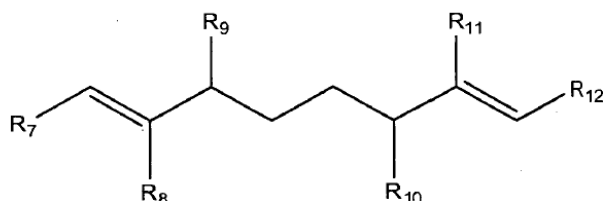
(4)

con:

 $R_1, R_2 = -(CH_2)_n-B$ **B** = un grupo arilo mono- o policíclico con 6 hasta 14 átomos de carbono o un heterociclo mono- o policíclico con 5 hasta 14 átomos de carbono y heteroátomos, teniendo este heterociclo desde 1 hasta 3 heteroátomos, escogidos entre el conjunto formado por N, O y S, pero de manera especialmente preferida un grupo arilo monocíclico con 6 átomos de carbono,**n** = 0 - 4, de manera preferida 0 - 1, de manera especialmente preferida 0,**R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>** = hidrógeno, alquilo, heteroarilo, arilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, -OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo), -N(alquilo)<sub>2</sub>, -NH(arilo), -N(arilo)<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, teniendo los grupos alquilo desde 1 hasta 12 y los grupos arilo

desde 5 hasta 14 átomos de carbono, y pudiendo los sustituyentes de los tipos **R**<sub>3</sub> y **R**<sub>4</sub> ser también una parte de un anillo alifático o aromático que establece un puente, y los sustituyentes de los tipos **R**<sub>1</sub> y **R**<sub>2</sub> son iguales o diferentes así como están sustituidos o sin sustituir, y los sustituyentes de los tipos **R**<sub>3</sub>, **R**<sub>4</sub>, **R**<sub>5</sub> y **R**<sub>6</sub> son asimismo iguales o diferentes así como están sustituidos o sin sustituir.

5 Dentro del marco de este invento, por el concepto de "1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir" se entienden unos compuestos de acuerdo con la estructura 9:



(9)

10 en la que los **R**<sub>7</sub> hasta **R**<sub>11</sub> son, independientemente unos de otros, un grupo alquilo, en particular éstos tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono, de manera preferida un átomo de carbono, o un grupo de halógeno, en particular cloro.

15 En una forma especial de realización del procedimiento conforme al invento, los compuestos complejos de un metal y un carbeno contienen ligandos de carbenos con sustituyentes del tipo **R**<sub>1</sub>, **R**<sub>2</sub>, **R**<sub>3</sub>, **R**<sub>4</sub>, **R**<sub>5</sub> o **R**<sub>6</sub>, que contienen por lo menos un sustituyente escogido entre el conjunto formado por H, -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo), -N(alquilo)<sub>2</sub>, NH(arilo), -N(arilo)<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, incluyendo los grupos alquilo desde 1 hasta 12 y los grupos arilo desde 5 hasta 14 átomos de carbono.

20 En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unos compuestos complejos de metales y carbenos, que contienen un metal escogido entre el conjunto formado por níquel, rodio, paladio y/o platino. No obstante, de manera especialmente preferida, se emplean unos compuestos complejos de metales y carbenos, que contienen paladio como metal.

25 Dentro del marco de este invento, por el concepto de "ligandos de carbenos" se entienden tanto unos carbenos libres, que pueden actuar en calidad de ligandos, como también unos carbenos coordinados con el metal. En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unos compuestos complejos de metales y carbenos, que contienen por lo menos un ligando de carbeno, escogido entre las estructuras 1 hasta 4 con **R**<sub>3</sub> hasta **R**<sub>6</sub> = hidrógeno. De manera preferida, los compuestos complejos de metales y carbenos empleados contienen por lo menos un ligando de carbeno de acuerdo con la estructura 2 con **R**<sub>3</sub> y **R**<sub>4</sub> iguales a hidrógeno. De manera especialmente preferida, se emplean unos compuestos complejos de metales y carbenos, que contienen por lo menos un ligando de carbeno de acuerdo con la estructura 2 con **R**<sub>3</sub> y **R**<sub>4</sub> iguales a hidrógeno y **R**<sub>1</sub> y **R**<sub>2</sub> con **n** = 0 y **B** igual a un grupo fenilo o 2,4,6-trimetil-fenilo.

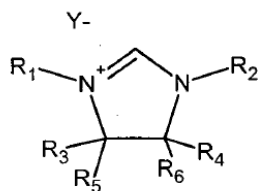
30 Unos ejemplos de ligandos de carbenos, que corresponden a las estructuras generales 1 o 2, y de unos compuestos complejos, que contienen tales ligandos, ya se han descrito en la bibliografía especializada (W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (edición internacional en inglés), **1997**, *36*, 2162; V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *595*, 186; y el documento DE 44 47 066).

35 El metal del catalizador, tratándose en este caso preferiblemente de paladio, y con el que, en las condiciones de reacción, se forman los catalizadores activos, se puede introducir de diferentes maneras en el procedimiento conforme al invento:

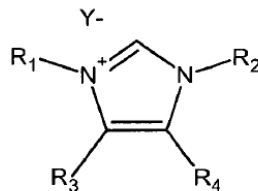
a.) como un compuesto complejo de paladio y un carbeno, presentándose el paladio de manera preferida en los grados de oxidación (II) o (0).

50 b.) en forma de unos compuestos precursores, a partir de los cuales se forman in situ los catalizadores. Esto se puede realizar mediante ensanchamiento de la esfera de los ligandos o mediante ruptura de estructuras de puente, partiendo de unas sales metálicas o de unos compuestos complejos de metales. Otra posibilidad es el intercambio de ligandos coordinadores junto al metal central por los ligandos de carbenos. De manera preferida, en este caso se emplean unos compuestos de paladio(0) y/o paladio(II), de manera especialmente preferida se emplean acetato de paladio(II), acetilacetionato de paladio(II) y/o bis(dibencilidenacetona)paladio(0). Los ligandos de carbenos de

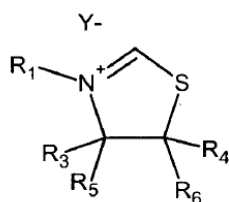
acuerdo con las estructuras 1 hasta 4 se emplean en forma de unos carbenos libres o como unos compuestos complejos de metales, o se forman in situ a partir de unos compuestos precursores de carbenos. Como compuestos precursores de carbenos se adecuan, por ejemplo, unas sales de los carbenos de acuerdo con las estructuras 5 hasta 8,



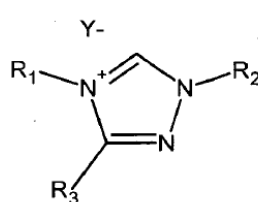
(5)



(6)



(7)



(8)

teniendo los sustituyentes de los tipos  $R_1$  hasta  $R_6$  los mismos significados que en las estructuras 1 hasta 4 y representando  $Y$  un grupo aniónico con una sola carga eléctrica o, correspondientemente a la estequiometría, proporcionalmente para un grupo aniónico con múltiples cargas eléctricas.

Ejemplos de  $Y$  son halogenuros, un hidrógenosulfato, un sulfato, unos alquilsulfatos, unos arilsulfatos, unos boratos, un hidrógenocarbonato, un carbonato, unos alquilcarboxilatos y unos arilcarboxilatos. A partir de las sales de los carbenos se pueden poner en libertad los correspondientes carbenos, por ejemplo, mediante reacción con una base. Como bases se adecuan, por ejemplo, hidruros metálicos, alcoholatos metálicos, metalatos de carbonilo, carboxilatos metálicos, amidos metálicos o hidróxidos metálicos.

La cantidad depende en gran manera del tipo de la base empleada. En el caso de los compuestos complejos de metales y carbenos se emplean de manera preferida desde 0 hasta 50.000 moles de la base por cada mol del metal, de manera preferida desde 0,5 hasta 5.000, de manera especialmente preferida desde 0,5 hasta 500 moles de la base por cada mol del metal. También es posible emplear una mezcla de una o varias bases.

La concentración del catalizador, indicada formalmente en ppm [partes por millón] (en masa) de un metal, referida a la masa total de la mezcla de reacción, es, al comienzo de la hidrodimerización en el procedimiento conforme al procedimiento, de manera preferida de desde 0,01 ppm hasta 5.000 ppm, de manera más preferida de desde 0,1 hasta 1.000 ppm, de manera especialmente preferida de desde 0,1 hasta 500 ppm y de manera muy especialmente preferida de desde 1 hasta 100 ppm. En una forma especial de realización del procedimiento conforme al invento, esta concentración del catalizador puede ser de desde 1 hasta 50 ppm. La relación [en moles/moles] del ligando de carbeno al metal es de manera preferida de desde 0,01:1 hasta 250:1, de manera preferida de desde 0,1:1 hasta 100:1, de manera especialmente preferida de desde 1:1 hasta 20:1.

El ligando de carbeno se puede aportar a la reacción en sustancia, disuelto o en forma de compuestos complejos con metales. Un ligando adicional puede ser aportado a la reacción en cualquier momento y en un lugar arbitrario en el reactor en sustancia, en forma de una solución o en forma de un compuesto complejo con un metal. Este ligando adicional puede ser asimismo un carbeno o respectivamente un compuesto precursor de un carbeno, o sino puede pertenecer a otra clase de ligandos, tales como, por ejemplo, ligandos de fósforo, en particular trifenilfosfina. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplean unos catalizadores, que no contienen ligandos fosforados, de manera especialmente preferida se emplean unos catalizadores, que contienen exclusivamente ligandos de carbenos y de manera muy especialmente preferida unos catalizadores, que contienen exclusivamente ligandos de carbenos de acuerdo con las estructuras 1, 2, 3 o 4.

El catalizador puede ser separado después del proceso de hidrodimerización y ser devuelto a una reacción renovada. Esta separación puede efectuarse, por ejemplo, a través de una destilación, extracción, precipitación o adsorción. Si el catalizador se presenta total o parcialmente en una segunda fase, esto se puede efectuar mediante una sencilla separación de las fases.

A causa de las actividades y estabildades de los catalizadores, en el caso del procedimiento conforme al invento es posible utilizar unas cantidades extremadamente pequeñas de un catalizador. De esta manera existe la opción de no tener que devolver el catalizador a causa de las bajas concentraciones en la mezcla de reacción.

Si se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, cuyo índice de oxidación es  $> 0$ , entonces este compuesto complejo puede ser reducido previamente de manera opcional antes de la hidrodimerización. El agente de reducción utilizado para esto puede ser idéntico al agente de reducción utilizado en el caso de la hidrodimerización. Unos posibles agentes de reducción son, por ejemplo, ácido fórmico, unos formiatos, hidrógeno, unos borohidruros de metales alcalinos, unos hidruros de metales alcalinos y de aluminio o unos boranos.

En el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unas olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados, escogidas entre 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, cloropreno, o unas mezclas correspondientes, que contienen olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados, tales como por ejemplo las que resultan a partir de un procedimiento de craqueo. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea 1,3-butadieno.

Las olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados pueden emplearse estabilizadas o sin estabilizar. Como agentes estabilizadores se adecuan de manera preferida unos agentes inhibidores, que actúan formando radicales, tales como, por ejemplo, unos fenoles alquilados, unos catecoles alquilados o unos radicales N-oxilo estables. En particular, en el procedimiento conforme al invento se emplean unas olefinas no cíclicas, que o bien no tienen ningún agente estabilizador o tienen un agente estabilizador, escogido entre unos fenoles alquilados o unos radicales N-oxilo estables. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplean unas olefinas no cíclicas, que como agente estabilizador tienen unos fenoles alquilados o unos radicales N-oxilo estables. Se prefieren especialmente como agente estabilizador unos radicales N-oxilo estables, tales como por ejemplo unos 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilos sustituidos o sin sustituir en la posición 4, en particular 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo o 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo. El agente estabilizador puede ser añadido a la mezcla de reacción en el procedimiento conforme al invento también por separado con respecto a las olefinas no cíclicas.

Como agentes de reducción, en el procedimiento conforme al invento se pueden emplear ácido fórmico y/o unos formiatos, de manera preferida se emplea el ácido fórmico. Ejemplos de unos formiatos son formiato de amonio, unas sales orgánicas tales como, por ejemplo, formiato de trietil-amonio, formiato de trimetil-amonio, formiato de tripropil-amonio, y sales de metales alcalinos y alcalino-térreos, en particular formiato de litio, formiato de sodio, formiato de potasio, formiato de magnesio y formiato de calcio. Los formiatos se pueden añadir a la reacción en sustancia o en una forma disuelta, o se pueden preparar in situ. Así, los formiatos de metales alcalinos pueden ser preparados a partir de la reacción del ácido fórmico con los hidróxidos metálicos, pero pueden ser preparados también a partir de hidróxidos metálicos y monóxido de carbono. Como fuente de monóxido de carbono se pueden emplear unos gases, que contienen monóxido de carbono, por ejemplo un gas de síntesis (una mezcla de  $H_2$  y  $CO$ ).

Para la formación de un mol de 1,7-octadieno a partir de dos moles de butadieno se necesita un mol de ácido fórmico o respectivamente de un formiato (estequiometría de la reacción). Según sea la realización de la reacción, la cantidad total y eventualmente un exceso del agente de reducción se pueden añadir completamente al comienzo de la reacción. Alternativamente, el agente de reducción puede ser añadido dosificadamente en el transcurso de la reacción. Si en el procedimiento conforme al invento se añade ácido fórmico como agente de reducción, entonces el ácido fórmico debería ser añadido dosificadamente en el transcurso de la reacción. Si el ácido fórmico se dispone previamente, entonces se puede observar una desactivación del catalizador.

Es posible emplear varios agentes de reducción unos juntos a otros.

En el procedimiento conforme al invento, la relación [en moles/moles] entre la olefina no cíclica con por lo menos dos enlaces dobles conjugados, que se emplea, y un agente de reducción, es de manera preferida de 1:1 hasta 10:1, de manera preferida de 2:1 hasta 4:1 y de manera especialmente preferida de 2:1 hasta 3:1.

En el caso del procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida unos disolventes, que son inertes en las condiciones de reacción, o que muestran un comportamiento ampliamente inerte. Unos disolventes adecuados son, entre otros, unos hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, aminas, tales como, por ejemplo, piridina y 2,6-lutidina, unas amidas, tales como, por ejemplo, N-metil-pirrolidona, acetamida, N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida, unos nitrilos, tales como, por ejemplo, acetonitrilo y benzonitrilo, unas cetonas, tales como, por ejemplo, acetona y metil-etil-cetona, unos ésteres de ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, el éster etílico de ácido acético, unos éteres, tales como, por ejemplo, el metil-terc.-butil-éter, tetrahydrofurano, dioxano, anisol, unos alquil- y aril-éteres de etilenglicol, di(etilenglicol) y poli(etilenglicol) y otros disolventes polares, tales como, por ejemplo, el dimetil-sulfóxido, la 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, la 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pirimidinona, el sulfolano, el carbonato de propileno o el óxido de tetrahidrotiofeno. Como disolventes se pueden emplear también unos líquidos iónicos, por ejemplo unas sales de imidazolio o piridinio. Los disolventes se pueden emplear a solas o también como unas mezclas de diferentes disolventes. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplean unos disolventes, que tienen una constante dieléctrica relativa de 30 hasta 100 (a una temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), en particular unos disolventes escogidos entre la N-metil-pirrolidona, la N,N-dimetil-formamida, el dimetil-sulfóxido y la dimetil-acetamida.

Con frecuencia es ventajoso llevar a cabo la hidrodimerización en presencia de unas bases. Unos ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metales, en particular hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalino-térreos, carbonatos de metales e hidrógeno-carbonatos de metales, en particular, carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos, e hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos, hidróxidos de iones de amonio o fosfonio cuaternarios, alcoholatos, enolatos, fenolatos, sales de metales de ácidos carboxílicos, amiduros de metales, tales como por ejemplo el amiduro de sodio o el dietil-amiduro de litio, y bases orgánicas nitrogenadas, en particular unas aminas, tales como por ejemplo la trietilamina, triocetilamina o piridina. También se puede emplear dióxido de carbono como base. De manera preferida, unos hidróxidos de metales alcalinos, unos alcoholatos de metales alcalinos o unas aminas terciarias se emplean como bases en el procedimiento conforme al invento.

La cantidad de la base empleada, que se puede añadir al realizar la hidrodimerización, depende grandemente del tipo de la base utilizada. De manera preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea de manera preferida desde 0 % en moles hasta 100 % en moles, de manera más preferida desde 0 % en moles hasta 50 % en moles, de manera especialmente preferida desde 0 % en moles hasta 20 % en moles y de manera muy especialmente preferida desde 0 % en moles hasta 10 % en moles del componente de carácter básico, referido a la olefina empleada. También es posible emplear una mezcla de varias bases en el procedimiento conforme al invento.

Para el procedimiento conforme al invento es ventajoso que no se presente ningún componente de carácter ácido en la mezcla de reacción, puesto que éstos conducen a la formación multiplicada de productos secundarios mediante una isomerización. Esto se puede asegurar mediante la utilización de unos agentes de reducción de carácter neutro, por ejemplo, hidrógeno o unos formiatos.

En el caso del empleo de ácido fórmico puro como agente de reducción, se puede añadir una cantidad equimolar de una base, tal como, por ejemplo, trietilamina. Se prefiere un procedimiento conforme al invento, en cuyo caso el agente de reducción ácido fórmico es convertido químicamente de manera completa sin o con una cantidad subestequiométrica de una base; esto significa una relación estequiométrica de la base al ácido fórmico de desde 0:1 hasta 1:1. Se prefiere especialmente la forma de realización, en la que se efectúa una adición dosificada del ácido fórmico a la temperatura de reacción, a partir de lo que, debido a la alta velocidad de reacción, resulta una conversión química espontánea y no se puede enriquecer en la mezcla de reacción hasta de ácido fórmico. En este caso, la cantidad de la base requerida se reduce manifiestamente o incluso se puede prescindir totalmente de ella.

La hidrodimerización se lleva a cabo en el caso del procedimiento conforme al invento de manera preferida a una presión de 1 a 100 bares y de manera más preferida de 6 a 25 bares.

La temperatura durante la hidrodimerización es, en el procedimiento conforme al invento, de manera preferida de 20 a 160 °C, de manera más preferida de 60 a 120 °C y de manera especialmente preferida de 70 a 100 °C.

El procedimiento conforme al invento se puede realizar de una manera continua o discontinua y no está limitado al empleo de determinados tipos de reactores. Unos ejemplos de reactores, en los que se puede llevar a cabo la reacción, son un reactor de recipiente con sistema de agitación, una cascada de recipientes con sistemas de agitación, un tubo de circulación y un reactor de paletas. También son posibles ciertas combinaciones de diferentes reactores, por ejemplo, un reactor de recipiente con sistema de agitación con un tubo de circulación que está dispuesto detrás.

El calor de reacción resultante en el caso de la reacción se evacua según unos procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante unos refrigeradores internos o externos. Concretamente, este hecho puede significar el empleo de unos reactores de haces tubulares, de unos reactores con dedos de refrigeración, de unos serpentines o unas placas de refrigeración, o el enfriamiento de una corriente de retorno (reactores con circuito o con reciclaje).

Para el procedimiento conforme al invento no es necesario alcanzar una conversión química completa de la olefina no cíclica en la reacción de hidrodimerización. El grado de conversión de la olefina no cíclica está situado, por lo tanto, de manera preferida entre 40 % y 100 %, de manera especialmente preferida entre 60 % y 99 %, de manera muy especialmente preferida entre 85 % y 98 %. En el caso de una conversión química completa de la olefina no cíclica en el procedimiento conforme al invento puede llegarse a una formación multiplicada de productos secundarios, puesto que el agente de reducción ya no reacciona totalmente. En el caso de la utilización de ácido fórmico como agente de reducción, esto puede conducir a unas reacciones de isomerización. En el caso del empleo de hidrógeno como agente de reducción, en el caso de una conversión química completa pueden observarse unas hidrogenaciones. La hidrodimerización en el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo ventajosamente mediando exclusión del oxígeno, puesto que el oxígeno favorece la polimerización de olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados y disminuye de esta manera el rendimiento de 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir.

Los eductos del procedimiento conforme al invento se pueden disponer previamente todos ellos en común y a continuación se pueden ajustar las correspondientes condiciones de reacción. En una forma especial de realización del procedimiento conforme al invento, primeramente se produce el catalizador in situ y a continuación se efectúa la

adición del agente estabilizador y de la olefina no cíclica, y después de esto, se ajustan las correspondientes condiciones de reacción. En particular, en el procedimiento conforme al invento se recomienda añadir dosificadamente el agente de reducción en el transcurso de la reacción y no disponerlo previamente - en particular en el caso del empleo de ácido fórmico como agente de reducción. Ya una adición dosificada demasiado rápida del ácido fórmico como agente de reducción puede conducir a unos rendimientos más bajos de 1,7-diolefinas.

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar más detalladamente el procedimiento conforme al invento, sin que el invento deba de estar restringido a esta forma de realización.

**Ejemplo 1:** Preparación del ligando de carbeno bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol

La preparación del cloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio se efectúa de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en Organometallics 1999, 18, 529 - 533. El cloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio, preparado de esta manera, se transforma en el correspondiente cresolato del siguiente modo: 2,35 g de NaOH se disuelven en 45 g de agua y a continuación se añaden 12,7 g de o-cresol fundido. Resulta un líquido de color gris lechoso. Esta solución se añade lentamente mediando agitación a una solución de 20 g de cloruro de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio en 45 g de agua. Precipita un material sólido de color gris claro, que es separado por filtración con una frita G4. A continuación, se lava con alguna cantidad de agua y de metil-terc.-butil-éter. Después de la desecación, se obtienen 18,9 g de bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol, esto corresponde a un rendimiento de 91 %.

**Ejemplo 2** (100 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado con 4-terc.-butil-catecol):

Bajo un gas protector se disuelven 0,112 g de acetato de paladio (con 47,5 % de Pd, de la entidad Acros), 0,312 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,108 g de metanolato de sodio (> 97 %, de la entidad Merck) en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada (NMP, ≥ 99,5 %, de la entidad Merck) y se agita durante 1 hora a 50 °C. Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave puesto en vacío con una capacidad de 2 l, de la entidad Büchi, y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 240 g de 1,3-butadieno (1,3-butadieno 2.6, estabilizado con aproximadamente 100 ppm de 4-terc.-butil-catecol (TBC), de la entidad Oxeno Olefinchemie GmbH). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 11 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el transcurso de 30 minutos se añaden dosificadamente 101 g de ácido fórmico (98 - 100 %, de la entidad Riedel-de-Haen). La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 31,7 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 15 min. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC (cromatografía de gases). Después de una destilación de una sola etapa a 50 mbar y a una temperatura máxima de colas de 80 °C, se efectúa un análisis ulterior mediante una GC. La Tabla 1 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

**Tabla 1**

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 2,1           | 69,4          | 1,6           | 0,1                 | 26,7                | 0,1              |
| Material destilado        | 0             | 97,4          | 2,4           | 0,1                 | 0                   | 0,1              |
| Sumidero de destilación   | 0             | 6,2           | 0,3           | 0                   | 92,7                | 0,8              |

Como material destilado se obtienen 215,7 g de octadienos, esto corresponde a un rendimiento aislado de 89,3 %. La pureza referida al 1,7-octadieno es de 97,4 %. El grado de conversión del ácido fórmico es completo.

**Ejemplo 3** (50 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado con 4-terc.-butil-catecol):

Bajo un gas protector se disuelven 0,056 g de acetato de paladio, 0,26 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,108 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, y se agita durante 1 hora a 50 °C. Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 240 g de 1,3-butadieno (estabilizado con aproximadamente 100 ppm de 4-terc.-butil-catecol). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 14 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el intervalo de 30 minutos se añaden dosificadamente 93 g de ácido fórmico. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de < 1 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 30 min. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. La Tabla 2 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

**Tabla 2**

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 14,2          | 7,3           | 7,6           | 0,3                 | 70,2                | 0,7              |

Se obtienen 318,4 g de una mezcla de productos en bruto. La cantidad restante de ácido fórmico es de 82,4 g (determinada por titulación), es decir, que el grado de conversión es solamente de 11 %, referido al ácido fórmico empleado.

**Ejemplo 4** (no es conforme al invento)

Bajo un gas protector se disuelven 0,112 g de acetato de paladio, 0,134 g de yoduro de 1,3-dimetil-imidazolio (preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 A en el documento WO 97/34875) y 0,108 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, y se agita durante 1 hora a 50 °C. Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 240 g de 1,3-butadieno (estabilizado con aproximadamente 100 ppm de 4-terc.-butil-catecol). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 14 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el transcurso de 64 minutos se añaden dosificadamente 101 g de ácido fórmico. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. No se mide ningún desprendimiento de gas de salida. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. La Tabla 3 muestra una recopilación de los resultados de los análisis.

**Tabla 3**

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 10,5          | 0             | 0             | 0,3                 | 88,8                | 0,4              |

No se pudo detectar nada de 1,7-octadieno en la mezcla de productos en bruto.

**Ejemplo 5** (no es conforme al invento)

Bajo un gas protector se disuelven 0,112 g de acetato de paladio, 0,109 g de cloruro de 1,3-di-i-propil-imidazolio (> 97 %, de la entidad ABCR) y 0,108 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, y se agita durante 1 hora a 50 °C. Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 240 g de 1,3-butadieno (estabilizado con aproximadamente 100 ppm de 4-terc.-butil-catecol). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 11 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el transcurso de 65 minutos se añaden dosificadamente 101 g de ácido fórmico. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 2,9 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 30 minutos. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. La Tabla 4 muestra una recopilación de los resultados de los análisis.

Tabla 4

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 14,4          | 0             | 0             | 0,5                 | 85,1                | 0                |

No se pudo detectar nada de 1,7-octadieno en la mezcla de productos en bruto.

**Ejemplo 6** (no es conforme al invento)

- 5 Bajo un gas protector se disuelven 0,112 g de acetato de paladio, 0,130 g de cloruro de 1,3-di-terc.-butil-imidazolio (> 97 %, de la entidad ABCR) y 0,108 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, y se agita durante 1 hora a 50 °C. Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 240 g de 1,3-butadieno (estabilizado con aproximadamente 100 ppm de 4-terc.-butil-catecol). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 11 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el transcurso de 60 minutos se añaden dosificadamente 101 g de ácido fórmico. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 2,8 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 30 minutos. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. La Tabla 5 muestra una recopilación de los resultados de los análisis.

Tabla 5

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 10            | 0             | 0             | 0,4                 | 89,2                | 0,4              |

No se pudo detectar nada de 1,7-octadieno en la mezcla de productos en bruto.

**Ejemplo 7** (no es conforme al invento)

- 20 Bajo un gas protector se disuelven 0,112 g de acetato de paladio, 0,109 g de 1,3-di-terc.-butil-imidazolio-2-ilideno (al 98 %, de la entidad Strem) y 0,108 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, y se agita durante 1 hora a 50 °C. Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 240 g de 1,3-butadieno (estabilizado con aproximadamente 100 ppm de 4-terc.-butil-catecol). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 14 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el transcurso de 66 minutos se añaden dosificadamente 101 g de ácido fórmico. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 3,42 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 30 minutos. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. La Tabla 6 muestra una recopilación de los resultados de los análisis.

Tabla 6

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 11,7          | 0,2           | 0             | 0,5                 | 87,1                | 0,5              |

Solamente se pudo detectar un 0,2 % del área de la superficie de la GC de 1,7-octadieno en la mezcla de productos en bruto.

- 5 Los Ejemplos 4 - 7 muestran manifiestamente que no todos los compuestos complejos de metales y carbenos catalizan una hidrodimerización de 1,3-butadieno para dar 1,7-octadieno.

**Ejemplo 8** (30 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado con 100 ppm de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-óxido, referido al 1,3-butadieno):

- 10 Bajo un gas protector se disuelven 0,056 g de acetato de paladio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,27 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, se agita durante 1 hora a 50 °C y después de esto se enfría a 20 °C. A continuación, se añaden 0,32 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-óxido (SiYPro C710 de la entidad Degussa AG). Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 480 g de 1,3-butadieno (no estabilizado). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 10 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el transcurso de 120 minutos se añaden dosificadamente 202 g de ácido fórmico (al 98 - 100 %). La temperatura, después de haberse iniciado la reacción, se mantiene entre 80 °C y 90 °C. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 82,7 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 30 min. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. Después de una destilación de una sola etapa a 50 mbar y a una temperatura máxima de colas de 80 °C, se efectúa un análisis ulterior mediante una GC. La Tabla 7 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

25 **Tabla 7**

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 7,6           | 70,0          | 4,2           | 0,2                 | 17,8                | 0,2              |
| Material destilado        | 0             | 94,3          | 5,5           | 0,2                 | 0                   | 0                |
| Sumidero de destilación   | 0             | 6,2           | 0,8           | 0,1                 | 90,8                | 2,1              |

Como material destilado se obtienen 336,3 g de octadienos, esto corresponde a un rendimiento aislado de 69,4 %. La pureza referida al 1,7-octadieno es de 94,3 %. El grado de conversión del ácido fórmico es completo.

- 30 **Ejemplo 9** (28 ppm de Pd, una base, 1,3-butadieno estabilizado con 100 ppm de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-óxido, referido al 1,3-butadieno):

- 35 Bajo un gas protector se disuelven 0,056 g de acetato de paladio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,27 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, se agita durante 1 hora a 50 °C y después de esto se enfría a 20 °C. A continuación, se añaden 0,32 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-óxido (SiYPro C710 de la entidad Degussa AG) y se añaden 44,4 g de trietilamina en la forma de la base. Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 480 g de 1,3-butadieno (no estabilizado). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 10 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C. En el transcurso de 123 minutos se añaden dosificadamente 202 g de ácido fórmico (al 98 - 100 %). La temperatura, después de haberse iniciado la reacción, se mantiene entre 80 °C y 90 °C. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 77 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 15 min. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. Después de una destilación y de la retirada de dos fracciones hasta 50 mbar y a una temperatura máxima de colas de 80 °C, se efectúa otro análisis mediante una GC. La Tabla 8 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

Tabla 8

|                           | 1,3-butadieno | triethylamina | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 2,8           | 5,6           | 69,4          | 4,9           | 0,2                 | 16,6                | 0,5              |
| Material destilado 1      | 0             | 27,4          | 69,3          | 3,2           | 0,1                 | 0                   | 0                |
| Material destilado 2      | 0             | 2,9           | 90,1          | 6,5           | 0,2                 | 0,1                 | 0,2              |
| Sumidero de destilación   | 0             | 0,7           | 5,6           | 1,0           | 0,1                 | 89,5                | 3,1              |

En los materiales destilados se obtienen 400,8 g de octadienos, esto corresponde a un rendimiento de 82,7 %. La pureza de los octadienos, referida al 1,7-octadieno, es de 93,5 %. El grado de conversión del ácido fórmico es completo.

**Ejemplo 10** (15 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado con 100 ppm de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo, referido al 1,3-butadieno):

Bajo un gas protector se disuelven 0,028 g de acetato de paladio, 0,26 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,13 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, se agita durante 1 hora a 50 °C, y después de esto se enfría a 20 °C. A continuación, se añaden 0,32 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo (SiYPro C710 de la entidad Degussa AG). Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 480 g de 1,3-butadieno (no estabilizado). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 10 bares mediante argón y el reactor se calienta a 80 °C. En el transcurso de 240 minutos se añaden dosificadamente 193 g de ácido fórmico (al 98 - 100 %). La temperatura, después de haberse iniciado la reacción, se mantiene entre 80 °C y 81 °C con ayuda de un serpentín de refrigeración situado en el interior. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 71 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 10 min. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. Después de una destilación de una sola etapa a 100 - 50 mbar y a una temperatura máxima de colas de 80 °C, se efectúa otro análisis mediante una GC. La Tabla 9 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

Tabla 9

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 1,8           | 77,0          | 2,6           | 0,3                 | 18,2                | 0,1              |
| Material destilado        | 0             | 96,1          | 3,4           | 0,3                 | 0,2                 | 0                |
| Sumidero de destilación   | 0             | 6,4           | 0,5           | 0,1                 | 91,9                | 1,1              |

Como material destilado se obtienen 421,2 g de octadienos, esto corresponde a un rendimiento aislado de 94,7 %. La pureza, referida al 1,7-octadieno, es de 96,1 %. El grado de conversión del ácido fórmico es completo.

**Ejemplo 11** (6 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado con 100 ppm de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo referido al 1,3-butadieno):

Bajo un gas protector se disuelven 0,0112 g de acetato de paladio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,13 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, se agita durante 1 hora a 50 °C y después de esto se enfría a 20 °C. A continuación, se añaden 0,32 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo (SiYPro C710 de la entidad Degussa AG). Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 480 g de 1,3-butadieno (no estabilizado). La medición cuantitativa se efectúa por medio del pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto, se aplica una presión de 10 bares mediante argón y el reactor se calienta a 80 °C. En el transcurso de 12 horas se añaden dosificadamente 193 g de ácido fórmico (al 98 - 100 %). La temperatura, después de haberse iniciado la reacción, se mantiene entre 80 °C y 81 °C con ayuda de un serpentín de refrigeración situado en el interior. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 71,4 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 10 min.

Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. Después de una destilación de una sola etapa a 100 - 50 mbar y a una temperatura máxima de colas de 80 °C, se efectúa otro análisis mediante una GC. La Tabla 10 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

5

**Tabla 10**

|                           | 1,3-butadieno | 1,7-octadieno | 1,6-octadieno | 4-vinil-ciclohexeno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 1,7           | 77,6          | 2,5           | 0,6                 | 17,6                | 0                |
| Material destilado        | 0             | 96,1          | 3,1           | 0,7                 | 0                   | 0,1              |
| Sumidero de destilación   | 0             | 6,1           | 0,2           | 0,3                 | 92,1                | 1,3              |

Como material destilado se obtienen 395,6 g de octadienos, esto corresponde a un rendimiento aislado de 85,5 %. A partir de esto resulta una productividad del catalizador TON (octadienos) = 72.248. La pureza referida al 1,7-octadieno es de 96,1 %. El grado de conversión del ácido fórmico es completo. Se ha de resaltar que, incluso en el caso de unos largos períodos de tiempo de reacción, en el caso de este procedimiento de preparación no se presenta ninguna isomerización adicional del 1,7-octadieno.

10

Los Ejemplos 8 y 11 muestran manifiestamente, que en el caso de la utilización de radicales N-oxilo como agentes estabilizadores para el 1,3-butadieno, tales como, por ejemplo, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo, también son suficientes unas pequeñas cantidades del catalizador de < 50 ppm. Al contrario que esto, el Ejemplo 3 muestra que, mediando utilización del agente estabilizador 4-terc.-butil-catecol para el 1,3-butadieno y de una cantidad del catalizador de 50 ppm, se obtienen unos rendimientos manifiestamente peores.

15

**Ejemplo 12** (45 ppm de Pd, isopreno estabilizado con 100 ppm de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo referido al 1,3-butadieno):

Bajo un gas protector se disuelven 0,112 g de acetato de paladio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,27 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, se agita durante 1 hora a 50 °C y después de esto se enfría a 20 °C. A continuación, se añaden 0,32 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo (SiYPro C710 de la entidad Degussa AG). Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se introducen por succión 606 g de isopreno recientemente destilado (no estabilizado). Después de esto, se aplica una presión de 14 bares mediante argón y el reactor se calienta a 80 °C. En el transcurso de 240 minutos se añaden dosificadamente 193 g de ácido fórmico (al 98 - 100 %). La temperatura, después de haberse iniciado la reacción, se mantiene entre 80 °C y 81 °C con ayuda de un serpentín de refrigeración situado en el interior. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 73,4 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 20 min. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. Después de una destilación de una sola etapa a 100 - 40 mbar y a una temperatura máxima de colas de 105 °C, se efectúa otro análisis mediante una GC. La Tabla 11 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

35

**Tabla 11**

|                           | isopreno | dimetil-octadieno 1<br>(isómero 1) | dimetil-octadieno 2<br>(isómero 2) | dimetil-octadieno 3<br>(isómero 3) | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 11,1     | 40,1                               | 30,9                               | 4,1                                | 12,7                | 1,1              |
| Material destilado        | 0        | 51,9                               | 40,1                               | 5,0                                | 1,1                 | 1,9              |
| Sumidero de destilación   | 0        | 0,2                                | 1,5                                | 1,3                                | 94,8                | 2,2              |

Como material destilado se obtienen 510,8 g de dimetil-octadienos isómeros, esto corresponde a un rendimiento aislado de 83,2 %.

40

**Ejemplo 13** (57 ppm de Pd, isopreno y 1,3-butadieno estabilizados con 100 ppm de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo, referido al 1,3-butadieno):

Bajo un gas protector se disuelven 0,112 g de acetato de paladio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,27 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, se agita durante 1 hora a 50 °C y después de esto se enfría a 20 °C. A continuación, se añaden 0,32 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo (SiYPro C710 de la entidad Degussa AG). Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se introducen por succión 303 g de isopreno recientemente destilado (no estabilizado). Después de esto, se incorporan por condensación a -5 °C 240 g de 1,3-butadieno (no estabilizado). Luego se aplica una presión de 14 bares mediante argón y el reactor se calienta a 80 °C. En el transcurso de 60 minutos se añaden dosificadamente 193 g de ácido fórmico (al 98 - 100 %). La temperatura, después de haberse iniciado la reacción, se mantiene entre 80 °C y 81 °C con ayuda de un serpentín de refrigeración situado en el interior. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Se mide una cantidad de gas de salida de 79,2 l. El período de tiempo de reacción posterior es de 20 min. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. Después de una destilación de una sola etapa a 100 - 40 mbar y a una temperatura máxima de colas de 105 °C, se efectúa otro análisis mediante una GC. La Tabla 12 muestra los respectivos resultados de los análisis expresados en % del área de la superficie de la GC.

**Tabla 12**

|                           | isopreno/ 1,3-butadieno | octadieno | metil-octadieno | dimetil-octadieno | N-metil-pirrolidona | otros compuestos |
|---------------------------|-------------------------|-----------|-----------------|-------------------|---------------------|------------------|
| Descarga desde el reactor | 5,5                     | 21,4      | 22,4            | 31,0              | 15,5                | 4,2              |
| Material destilado        | 0,1                     | 26,5      | 27,6            | 39,4              | 0,8                 | 5,6              |
| Sumidero de destilación   | 0                       | 0         | 0               | 0                 | 97,6                | 2,4              |

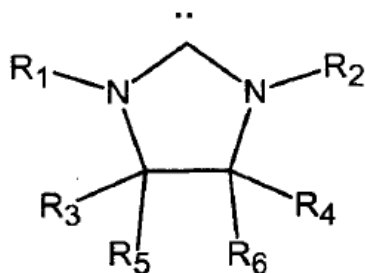
Como material destilado se obtiene una mezcla de diolefinas isómeras de C8 - C10. En este caso se trata predominantemente de octadieno, metil-octadieno y dimetil-octadieno. Se obtienen 441,9 g como un material destilado, correspondiendo esto a un rendimiento aislado de 88,4 % de productos de productos de hidrodimerización.

**Ejemplo 14** (no es conforme al invento; 30 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado con 100 ppm de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo referido al 1,3-butadieno):

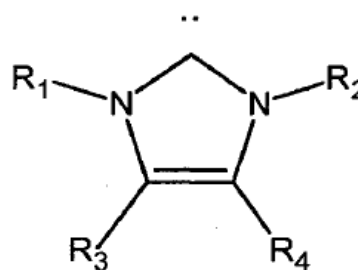
Bajo un gas protector se disuelven 0,056 g de acetato de paladio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetil-fenil)-imidazolio-o-cresolato-o-cresol y 0,27 g de metanolato de sodio en 200 g de N-metil-pirrolidona recientemente destilada, se agita durante 1 hora a 50 °C y después de esto se enfría a 20 °C. A continuación, se añaden 0,32 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo (SiYPro C710 de la entidad Degussa AG). Esta mezcla se introduce por succión en un autoclave con una capacidad de 2 l de la entidad Büchi puesto en vacío y a continuación se incorporan por condensación a -5 °C 480 g de 1,3-butadieno recientemente destilado (no estabilizado). La medición cuantitativa se efectúa mediante el pesaje de la botella de gas a presión. Después de esto se añaden dosificadamente 202 g de ácido fórmico (al 98 - 100 %) con una bomba. A continuación, se aplica una presión de 10 bares mediante argón y el reactor se calienta a 75 °C y se agita durante 2 horas. La presión se mantiene constante en 20 bares por medio de una válvula. Durante este período de tiempo no se observa ningún desprendimiento de gas de salida. El período de tiempo de reacción posterior es de 30 minutos. Después del enfriamiento y de la descompresión del autoclave, se analiza la mezcla de productos mediante una GC. No se detecta nada de 1,7-octadieno en la mezcla de reacción.

## REIVINDICACIONES

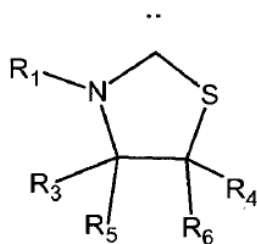
1. Procedimiento para la preparación de 1,7-diolefinas sustituidas o sin sustituir mediante una hidrodimerización de olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados, en presencia de un agente de reducción y un catalizador, caracterizado por que como catalizador se utiliza un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene un metal de los grupos 8º hasta 10º del sistema periódico de los elementos químicos y por lo menos un ligando de carbeno de acuerdo con las estructuras 1, 2, 3 ó 4



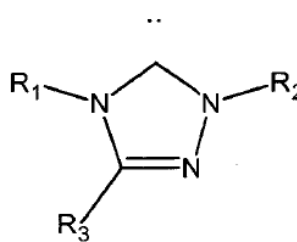
(1)



(2)



(3)



(4)

con:

 $R_1, R_2 = -(CH_2)_n-B$  $B$  = un grupo arilo mono- o policíclico con 6 hasta 14 átomos de carbono o un heterociclo mono- o policíclico con 5 hasta 14 átomos de carbono y heteroátomos, teniendo este heterociclo desde 1 hasta 3 heteroátomos, escogidos entre el conjunto formado por N, O y S, $n = 0 - 4$  $R_3, R_4, R_5$  y  $R_6$  = hidrógeno, alquilo, heteroarilo, arilo, -CN, -COOH, -COO-alquilo, -COO-arilo, -OCO-alquilo, OCO-arilo, -OCOO-alquilo, -OCOO-arilo, -CHO, -CO-alquilo, -CO-arilo, -NH<sub>2</sub>, -NH(alquilo), -N(alquilo)<sub>2</sub>, NH(arilo), -N(arilo)<sub>2</sub>, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -ferrocenilo, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, teniendo los grupos alquilo desde 1 hasta 12 y los grupos arilo desde 5 hasta 14 átomos de carbono, y pudiendo los sustituyentes de los tipos  $R_3$  y  $R_4$  ser también una parte constituyente de un anillo alifático o aromático que establece un puente,

y los sustituyentes de los tipos  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes así como están sustituidos o sin sustituir, y los sustituyentes de los tipos  $R_3, R_4, R_5$  y  $R_6$  son asimismo iguales o diferentes así como están sustituidos o sin sustituir, y como agentes de reducción se emplean ácido fórmico y/o unos formiatos.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que

se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene un metal, escogido entre níquel, rodio, paladio y/o platino.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que

se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene paladio como metal.

4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que

se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene por lo menos un ligando de carbeno, escogido entre las estructuras 1 hasta 4 con  $R_3$  hasta  $R_6$  = hidrógeno.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4,  
caracterizado por que  
se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene por lo menos un ligando de carbeno de  
5 acuerdo con la estructura **2** con **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** iguales a hidrógeno.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5,  
caracterizado por que  
se emplea un compuesto complejo de un metal y un carbeno, que contiene por lo menos un ligando de carbeno de  
10 acuerdo con la estructura **2** con **R<sub>3</sub>** y **R<sub>4</sub>** iguales a hidrógeno y **R<sub>1</sub>** y **R<sub>2</sub>** con **n** = 0 y **B** igual a un grupo fenilo o 2,4,6-  
trimetil-fenilo.
7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6,  
caracterizado por que  
15 la concentración del catalizador, indicada formalmente en ppm (en masa) del metal, referido a la masa total de la  
mezcla de reacción, es de 1 a 500 ppm al comienzo de la hidrodimerización.
8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7,  
caracterizado por que  
20 como olefinas no cíclicas con por lo menos dos enlaces dobles conjugados, se emplean 1,3-butadieno, isopreno,  
1,3-pentadieno, cloropreno, o unas correspondientes mezclas, que contienen olefinas no cíclicas con por lo menos  
dos enlaces dobles conjugados.
9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8,  
caracterizado por que  
25 se emplean unas olefinas no cíclicas, que o bien no contienen ningún agente estabilizador o contienen un agente  
estabilizador, escogido entre unos fenoles alquilados o unos radicales N-oxilo estables.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9,  
caracterizado por que  
30 como agente estabilizador se emplean unos agentes estabilizadores que actúan formando radicales, escogidos  
entre unos fenoles alquilados o unos radicales N-oxilo estables.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,  
caracterizado por que  
35 como agente estabilizador se emplean unos radicales N-oxilo, escogidos entre unos 2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-  
oxilos sustituidos o sin sustituir en la posición 4, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxilo o 2,2,6,6-tetrametil-  
piperidina-N-oxilo
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8,  
caracterizado por que  
40 se emplea 1,3-butadieno como una olefina no cíclica.
13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 12,  
caracterizado por que  
45 se emplea ácido fórmico como agente de reducción.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.  
caracterizado por que  
50 el ácido fórmico se añade dosificadamente en el transcurso de la reacción.
15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 14,  
caracterizado por que  
55 la hidrodimerización se lleva a cabo en presencia de bases.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15,  
caracterizado por que  
como bases se emplean hidróxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinos o aminas.