(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 669 720**

(51) Int. CI.:

C07C 67/38 (2006.01)
C07C 69/42 (2006.01)
C07C 69/34 (2006.01)
C07C 69/44 (2006.01)
C07C 69/612 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015 E 15200511 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 3181547**

(54) Título: **Procedimiento para la carbonilación doble de aliléteres para dar correspondientes diésteres**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2018

(73) Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

LIU, JIE;
HAOQUAN, LI;
BELLER, MATTHIAS;
JACKSTELL, RALF;
FRANKE, ROBERT y
DYBALLA, KATRIN MARIE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

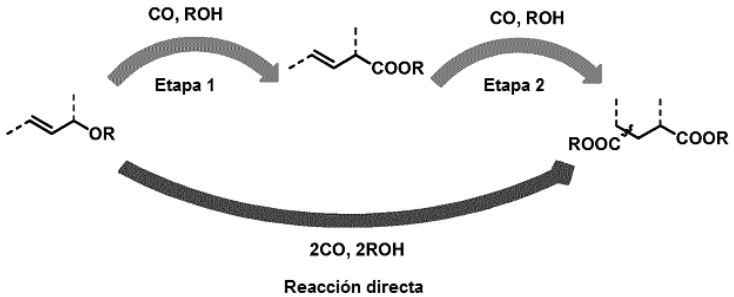
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 carbonilación doble de aliléteres para dar correspondientes diésteres

La invención se refiere a un procedimiento para la carbonilación doble de aliléteres para dar correspondientes diésteres, haciendo reaccionar un aliléter lineal o ramificado con un alcanol (alcohol) lineal o ramificado bajo la aportación de CO y en presencia de un sistema catalítico a base de un complejo de paladio y al menos un ligando de fósforo orgánico, así como en presencia de un hidruro de halógeno elegido de HCl, HBr o HI.

Los aliléteres representan una clase importante de productos intermedios orgánicos en la síntesis tanto de productos químicos básicos como de productos químicos puros. Se utilizan para la síntesis de productos intermedios farmacéuticos, disolventes, colorantes y materiales funcionales. Entre estas aplicaciones, la transformación carbonilante de aliléteres en ésteres industriales es una de las vías de síntesis más frecuentes y prácticas, en particular debido a la enorme demanda de estos productos en la polimerización. [Werle, P.; Morawietz, M., "*Alcohols, Polyhydric*" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: 2002, Wiley-VCH: Weinheim.* 2002].
Los métodos habituales para formar diésteres partiendo de aliléteres requieren dos etapas (Esquema 1). La primera etapa, la alcoxicarbonilación en ésteres β,γ-insaturados fue descrita por primera vez por Tsuji et al. En 1964 [Tsuji, J.; Kiji, J.; Imamura, S.; Morikawa, M., Organic Syntheses by Means of Noble Metal Compounds. VIII.1 Catalytic Carbonylation of Allylic Compounds with Palladium Chloride. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86* (20), 4350-4353]. En sus trabajos, diferentes compuestos alílicos, incluidos aliléteres, mostraron una buena reactividad y han sido transformados en los correspondientes ésteres β,γ-insaturados en presencia de cloruro de paladio como catalizador. En 1986, Hanes et al. desarrollaron una vía de síntesis para la alcoxicarbonilación de aliléteres utilizando catalizadores menos costosos, así, p. ej., haluros de níquel, haluros de cobalto y haluros de hierro [Hanes, R. M.; Baugh, W. D., Carbonylation of allylic ethers to esters. Documento US 4622416 A: **1986**]. Posteriormente, patentaron también un método para la preparación de ésteres a partir de aliléteres en presencia de metales de transición del Grupo VIII como catalizador en presencia de haluros [Hanes, R. M.; Kwiatek, J., Carbonylation of allylic ethers to esters. Documento US 5004568 A: **1991**]. Beller et al. examinaron recientemente el mecanismo de la alcoxilcarbonilación de alcoholes alílicos y alenos y demostraron que los aliléteres formados representan compuestos intermedios en estas reacciones [(a) Liu, J.; Liu, Q.; Franke, R.; Jackstell, R.; Beller, M., Ligand-Controlled Palladium-Catalyzed Alkoxycarbonylation of Allenes: Regioselective Synthesis of α,β- and β,γ-Unsaturated Esters (*Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (26), 8556-8563; (b) Liu, Q.; Wu, L.; Jiao, H.; Fang, X.; Jackstell, R.; Beller, M., Domino Catalysis: Palladium-Catalyzed Carbonylation of Allylic Alcohols to β,γ-Unsaturated Esters. *Angewandte Chemie Edición Internacional,* **2013**, *52* (31), 8064-8068]. La segunda etapa es simplemente la alcoxicarbonilación de ésteres β,γ-insaturados para dar diésteres (Esquema 1). Esta etapa es en principio la alcoxicarbonilación de alquenos que se describen en una serie de publicaciones y patentes [Reppe, W.; Kröper, H., Carbonylierung II. Carbonsäuren und ihre Derivate aus olefinischen Verbindungen und Kohlenoxyd. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1953**, 582 (1), 38-71].



Reacción directa
Esquema 1:

Knitton describe la carbonilación de compuestos alílicos, J. Organomet. Chem. 1980, 188, 223-236.

A pesar de que todos los métodos arriba mencionados están bien desarrollados y representan una buena reactividad para la síntesis de diésteres a partir de aliléteres, requieren dos etapas de reacción, lo cual se opone a un amplio uso en aplicaciones industriales.

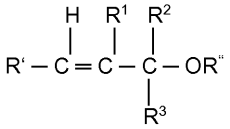
La invención se basaba, por lo tanto, en la misión de buscar procedimientos efectivos para la síntesis de diésteres que eviten etapas intermedias.

Sorprendentemente, la síntesis de diésteres como una síntesis de una etapa se consigue mediante una carbonilación doble de aliléteres. El problema se resuelve mediante un procedimiento conforme a la reivindicación 1.

Las reivindicaciones subordinadas representan variantes preferidas del procedimiento. Los productos preparados de acuerdo con la invención - los diésteres - se presentan preferiblemente como mezclas de isómeros.

El procedimiento para la carbonilación doble de aliléteres para dar diésteres se caracteriza porque un aliléter lineal o ramificado se hace reaccionar con un alcanol (alcohol) lineal o ramificado bajo la aportación de CO y en presencia de un sistema catalítico a base de un complejo de paladio y al menos un ligando de fósforo orgánico, así como en presencia de un hidruro de halógeno, elegido de HCl, HBr o HI. Hidruros de halógeno preferidos son HCl y HBr.

Los aliléteres utilizados son preferiblemente compuestos de la fórmula general (1)



(1)

en donde R^1, R^2 y R^3, independientemente uno de otro, significan hidrógeno o un radical alquilo C_1 a C_{10}, y
R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado con hasta 12 átomos de C alifático, cicloalifático o cicloalifático-alifático, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, en el que enlaces C-C pueden estar interrumpidos por oxígeno o el grupo -O-CO, o representa un radical fenilo, pudiendo estar sustituido el radical fenilo de la siguiente manera: grupos alquilo C_1 a C_{10} o alcoxi C_1 a C_{10},
R" representa un radical hidrocarbonado con hasta 12 átomos de C alifático, cicloalifático, aralifático o cicloalifático-alifático, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, en el que enlaces C-C pueden estar interrumpidos por oxígeno o el grupo -O-CO.

R" representa preferiblemente un radical alquilo o alquenilo C_1 a C_{12}, un radical cicloalquilo C_4 a C_{20} o un grupo aralquilo C_7 a C_{11}.

Alquilo significa preferiblemente un radical con 1 a 6 átomos de carbono ramificado o no ramificado. Grupos alquilo son, p. ej., metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo.

Los alcoholes empleados de acuerdo con la invención pueden ser alcoholes primarios o secundarios. Se pueden utilizar alcoholes tanto alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos como aralifáticos, preferiblemente encuentran aplicación alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos. En general, se utilizan alcoholes ROH en el procedimiento de acuerdo con la invención, en los que el radical R es un grupo alquilo C_1 a C_{10}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{20} o un grupo aralquilo C_7 a C_{11}.

Preferiblemente, aliléteres de la fórmula (1) se hacen reaccionar con correspondientes alcoholes ROH, en los que R" corresponde al radical R.

Fenilo para R' y R en ROH puede estar eventualmente sustituido con sustituyentes tales como grupos alcoxi C_1 a C_{10}.

Preferiblemente, se utilizan alcoholes ROH con radicales R no sustituidos. Naturalmente, también pueden emplearse alcoholes con un mayor número de átomos de carbono. Se utilizan preferiblemente, ante todo, alcanoles inferiores (C_1 a C_6).

Ejemplos de alcoholes alifáticos son, p. ej., metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, alcoholes C_4, p. ej., 1-butanol, 2-butanol o alcohol isobutílico, alcoholes C_5, p. ej., 1-pentanol, alcohol isoamílico o 2-pentanol, alcoholes C_6, p. ej., 1-hexanol, 2-metil-1-pentanol, 3-metil-1-pentanol, 2,2-dimetil-1-butanol, 2-etil-1-butanol, 4-etil-1-pentanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 3-metil-2-pentanol, 2,3-dimetil-2-butanol, 2-metil-3-pentanol, 3-metil-3-pentanol, 4-metil-2-pentanol, 2-metil-2-pentanol, alcoholes C_7, p. ej., alcohol n-heptílico, alcohol 2-metil-1-hexílico, alcohol 3-metil-1-hexílico, 4-metil-1-hexílico, alcohol 5-metil-1-hexílico, 2-etil-1-pentanol, 3-etil-1-pentanol, 2,2-di-metil-1-pentanol, 3,3-dimetil-1-pentanol, 4,4-dimetil-1-pentanol, 2,3-dimetil-1-pentanol, 2,4-dimetil-1-pentanol, 3,4-dimetil-1-pentanol, alcoholes C_8, p. ej., 1-octanol, 2-metil-1-heptanol, 3-metil-1-heptanol, 4-metil-1-heptanol, 5-metil-1-heptanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 2-metil-2-heptanol, 3-metil-2-heptanol, 4-metil-2-heptanol, 5-metil-2-heptanol, 6-metil-2-heptanol, 2-metil-3-heptanol o 3-metil-3-heptanol, y alcoholes C_9, p. ej., 1-nonanol. Ejemplos de alcoholes alicíclicos con 4 o más átomos de carbono comprenden alcoholes alicíclicos con 4 a 12 átomos de carbono tales como, p. ej., ciclopentanol, ciclohexanol o ciclooctanol.
Como grupo aralquilo C_7 a C_{11} se emplea preferiblemente el grupo bencilo.

En una variante del procedimiento, la reacción se lleva a cabo en fase líquida a una temperatura de 70 a 250 ºC, preferiblemente a 80 hasta 180 ºC, de manera particularmente preferida a temperaturas de 100 a 150 ºC.

La reacción tiene lugar preferiblemente bajo una presión de 2 a 100 bares. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una presión de 5 a 50 bares. En una variante del procedimiento, junto a CO puede comprimirse adicionalmente nitrógeno (N_2), preferiblemente a una presión p CO 40 bar + p N_2 30 bar.

En una variante del procedimiento, el complejo de paladio se forma in-situ partiendo de un complejo previo, utilizándose como fuente de paladio sales con contenido en paladio y complejos como precursor. Los compuestos de paladio pueden presentarse en diferentes fases de oxidación, estando comprendidas en este caso ventajosamente las fases 0 a +II. Preferiblemente, el catalizador de paladio se elige del grupo que contiene acetatos de Pd, p. ej., $Pd(OAc)_2$ y $Pd(TFA)_2$, acetonatos de Pd, p. ej., $Pd(acac)_2$ y $Pd_2(dba)_3$, haluros de Pd y complejos de haluros de Pd, p. ej., $PdCl_2$, $Pd(MeCN)_2Cl_2$, $[PdCl(C_3H_5)]_2$ y Pd-halógeno-1,5-ciclooctadienos tales como $Pd(cod)_2Cl_2$, nitratos de Pd, óxido de Pd.

Los ligandos de fosfina L preferidos presentan una estructura monodentada o bidentada. Así, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean de manera particularmente ventajosa, p. ej., los siguientes ligandos:

L1 - (9,9-dimetil-9H-xanten-4,5-diil)bis(difenilfosfano) (= Xantphos),

L2 - (oxibis(2,1-fenilen))bis(di-terc.-butilfosfano) (= DPEphos),

L3 - 1,2-bis((di-terc.-butilfosfanil)metil)benceno,

L4 - trifenilfosfina (= TPP0,

L5 - di(1-adamantil)-n-butil-fosfina (= $BuPAd_2$).

En este caso, Xantphos se emplea como ligando de manera particularmente preferida.

El catalizador de paladio comprende los ligandos de fosfina preferiblemente en la relación de paladio a ligando en el intervalo de 1:1 a 1:20, preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:10, de manera particularmente preferida en el intervalo de 1:1 a 1:3. La relación de paladio a halogenuro de halógeno se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:20. Todas las relaciones son relaciones molares.

Cantidades de catalizador eficaces en el procedimiento se encuentran preferiblemente en 0,01 a 12% en moles de paladio referido al alcohol, preferiblemente se emplean 0,05% en moles a 1,5% en moles de paladio, referido al alcohol.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse disolventes. Así, se utilizan, por ejemplo, disolventes orgánicos polares inertes y/o agua. Por ejemplo, se utilizan disolventes apróticos dipolares, éteres, éteres alifáticos, amidas, compuestos aromáticos, alcoholes y ésteres, así como sus mezclas. De manera particularmente preferida, se emplean compuestos aromáticos y éteres alifáticos tales como tolueno y dietiléter.

De manera particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención como hidruro halogenado se utiliza hidrocloruro, preferiblemente en un disolvente o mezcla de disolventes orgánico apolar. En particular, la reacción se lleva a cabo en una mezcla a base de HCl/dietiléter y otro disolvente, preferiblemente tolueno.

Sorprendentemente, con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse en buenos rendimientos los correspondientes diésteres, por norma general en forma de mezclas de isómeros, pero también como n-compuestos puros. Por consiguiente, el procedimiento representa una síntesis de diéster altamente económica en cuanto a los átomos y al proceso. Sorprendentemente, se alcanzan rendimientos de diésteres de hasta 95%.

La invención se explica con mayor detalle en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos de realización

Observaciones generales:

Todos los reactivos comerciales se adquirieron de Alfa Aesar, Aldrich, TCI o Strem. En la medida en que no se diga lo contrario, se utilizaron reactivos usuales en el comercio sin purificación. El aliléter se destila en vacío antes del uso. Tolueno, DMF, THF, acetonitrilo y metanol se utilizan del sistema de purificación de disolventes PS-MD-7-de “Innovative technology” aplicando técnicas de Schlenk estándares. Los datos analíticos de los compuestos conocidos en la bibliografía coincidían con los datos reseñados. Los espectros de RMN se registraron en un espectrómetro de RMN Bruker Avance 300 (300 MHz). Los multipletes se asociaron como s (singlete), d (doblete), t

(triplete), dd (doblete de doblete), m (multiplete) y br s (singlete ancho). Todas las mediciones se llevaron a cabo a la temperatura ambiente, en la medida en que no se indique de otro modo. Los espectros de masas por impacto de electrones (EI) se registraron en un espectrómetro de masas AMD 402 (70 eV). Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) se registraron en un aparato Agilent 6210 de tiempo de vuelo LC / MS (Agilent) con ionización por electroproyección (ESI). Los datos se indican como unidades de masa por carga (m / z) y las intensidades de señales se indican entre paréntesis. Los productos se separaron de la mezcla de reacción mediante cromatografía en columna en gel de sílice 60, 0,063-0,2 mm, malla 70-230 (Merck).

Analítica de CG:

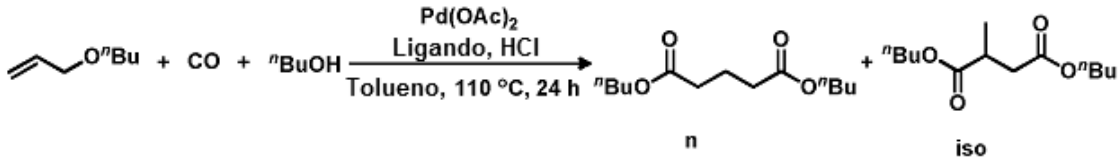
La analítica de CG llevó a cabo con un cromatógrafo de gases Agilent GC 7890A de Agilent Company con una columna HP-5 de 30 m (polidimetilsiloxano con 5% de grupos fenilo, 30 m, 0,32 mm de DI, 0,25 & µm de grosor de película). Programa de temperatura: 35ºC, 10 min; 10ºC/min a 285ºC, 5 min; volumen de inyección 1 µL con una disociación de 50:1.

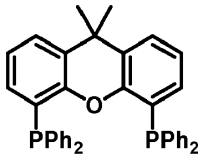
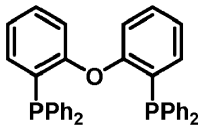
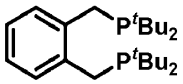
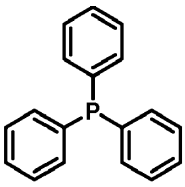
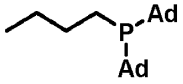
Índice de abreviaturas

BnOH: alcohol bencílico
CyOH: ciclohexanol
equiv.: equivalente
HCl: cloruro de hidrógeno
LSM: disolvente
THF: tetrahidrofurano
T: temperatura
p: presión
Xantphos: 4,5-bis(difenilfosfanil)-9,9-dimetilxanteno.

Ejemplo 1

Reacción de alilbutiléter con butanol utilizando $Pd(OAc)_2$ y diferentes ligandos de fosfina, así como cloruro de hidrógeno (Tabla 1)



Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	Disolvente	Ácido (%mol)	T (°C)	p(bar)	Rendimiento (***n-/iso-***)
1	$Pd(OAc)_2$(1,0)	 **L1** Xantphos (1.5 mol%)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar CO	90% (48:52)
2	$Pd(OAc)_2$(1,0)	 **L2** DPEfos (1,5 %mol)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar CO	2% (70:30)
3	$Pd(OAc)_2$(1,0)	 **L3** (1,5 %mol)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar CO	50% (36:64)
4	$Pd(OAc)_2$(1,0)	 **L4** (3,0 %mol)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar CO	4% (22:78)
5	$Pd(OAc)_2$(1,0)	 **L5** (3,0 %mol)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar CO	4% (23:77)

Ejemplo 1.1

Tabla 1, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (2,24 mg, 1% en moles), L1 (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El

autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 1.2

Tabla 1, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (2,24 mg, 1% en moles), L2 (8,1 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 1.3

Tabla 1, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (2,24 mg, 1% en moles), L3 (5,9 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 1.4

Tabla 1, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (2,24 mg, 1% en moles), L4 (7,9 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 1.5

Tabla 1, Entrada 5

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (2,24 mg, 1% en moles), L5 (10,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una

atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 2

Variación de la cantidad de ácido (Tabla 2)

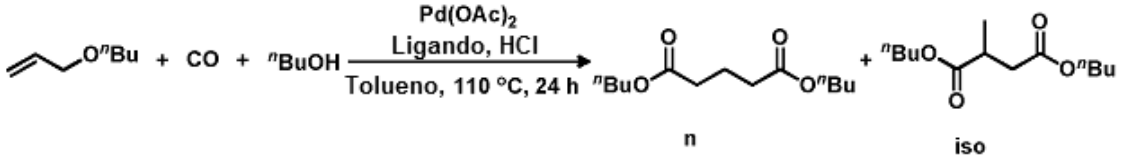


Tabla 2

Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	Disolvente	Ácido (%mol)	T (°C)	p (bar)	Rendimiento (***n-/iso-***)
1	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (1,0)	110	40	25% (51:49)
2	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (1,5)	110	40	63% (49:51)
3	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	78% (53:47)
4	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,5)	110	40	67% (48:52)
5	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (3,0)	110	40	22% (48:52)
6	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (4,0)	110	40	8% (46:54)

Ejemplo 2.1

Tabla 2, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (10 µl, 1% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 2.2

Tabla 2, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (15 µl, 1,5% en moles). Este

vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 2.3

Tabla 2, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 2.4

Tabla 2, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (25 µl, 2,5% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 2.5

Tabla 2, Entrada 5

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (30 µl, 3% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 2.6

Tabla 2, Entrada 6

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (40 µl, 4% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3

Variación de los ácidos (Tabla 3)

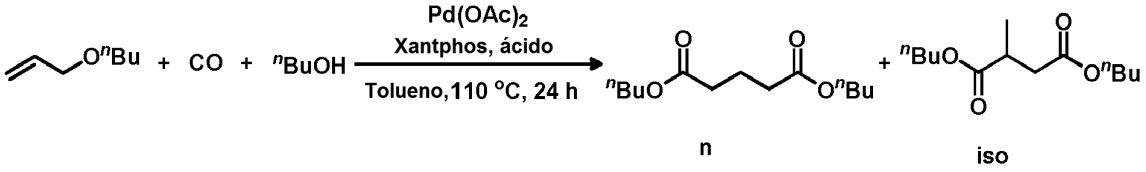


Tabla 3

Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	LSM	Ácido (%mol)	T (°C)	p (bar)	Rendimiento (***n-/iso-***)
1	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	90% (47:53)
2	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	H_2SO_4 (1,0)	110	40	0 (-)
3	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HOAc (2,0)	110	40	0 (-)
4	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	CF_3COOH (2,0)	110	40	0 (-)
5	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	CH_3SO_3H (2,0)	110	40	0 (-)
6	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	CF_3SO_3H (2,0)	110	40	0 (-)
7	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	PTSA·H_2 O (2,0)	110	40	0 (-)
8	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	-	110	40	0 (-)
9	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Acetona	HCl (ac.) (2,0)	110	40	55
10	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Acetona	HBr (ac.) (2,0)	110	40	11

Ejemplo 3.1

Tabla 3, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.2

Tabla 3, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de H_2SO_4 0,5 M en dietiléter (20 µl, 1,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.3

Tabla 3, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y HOAc (1,1 µl, 2,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.4

Tabla 3, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y CF_3COOH (1,6 µl, 2,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bas de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.5

Tabla 3, Entrada 5

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y CH_3SO_3H (1,3 µl, 2,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo

una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.6

Tabla 3, Entrada 6

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y CF_3SO_3H (1,8 µl, 2,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.7

Tabla 3, Entrada 7

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles), $PTSA \cdot H_2O$ (3,8 mg, 2,0% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.8

Tabla 3, Entrada 8

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.9

Tabla 3, Entrada 9

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de acetona, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y HCl 1 M (solución acuosa) (20 µl, 2,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 3.10

Tabla 3, Entrada 10

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de acetona, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y HBr 1 M (solución acuosa) (20 µl, 2,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 4

Variación de la cantidad de paladio y del butanol (Tabla 4)

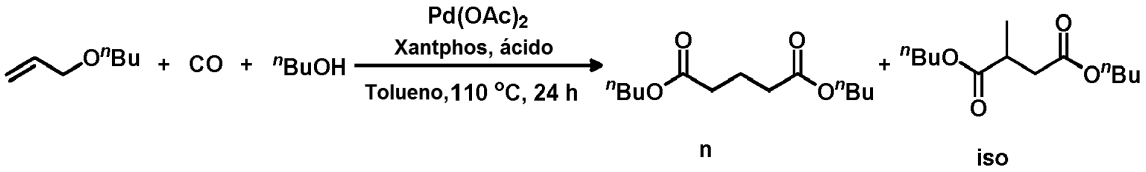


Tabla 4

Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	*n*butanol (%mol)	Disol-vente	Ácido (%mol)	T(°C)	P (bar)	Rendimiento (***n-/iso-***)
1	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	120	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	79% (45:55)
2	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	150	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	91% (46:54)
3	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	85% (48:52)
4	$Pd(acac)_2$(0,5)	Xantphos(0,75)	200	Tolueno	HCl (1,0)	110	40	33% (50:50)
5	$Pd(acac)_2$(0,25)	Xantphos(0,375)	200	Tolueno	HCl (0,5)	110	40	6% (51:49)

Ejemplo 4.1

Tabla 4, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula,

mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (109 µl, 1,2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 4.2

Tabla 4, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (137 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 4.3

Tabla 4, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 4.4

Tabla 4, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de Xantphos (L1) (4,35 mg, 0,75% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. [$Pd(acac)_2$] (500 µl, 0,01 M en tolueno, 1,53 mg, 0,5% en moles), tolueno (1,5 mL), alilbutiléter (145 µl, 1,0 mmol), *n*-butanol (182 µl, 2,0 mmol) y solución de HCl 1 M en dietiléter (10 µl,1,0% en moles) se inyectan mediante una jeringa. Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 4.5

Tabla 4, Entrada 5

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de Xantphos (L1) (2,18 mg, 0,375% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. [Pd(acac)$_2$] (250 µl, 0,01 M en tolueno, 0,765 mg, 0,25% en moles), tolueno (1,5 mL), alilbutiléter (145 µl, 1,0 mmol), *n*-butanol (182 µl, 2,0 mmol) y solución de HCl 1 M en dietiléter (5 µl,1,0% en moles) se inyectan mediante una jeringa. Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 5

Variación de la cantidad de Xantphos (Tabla 5)

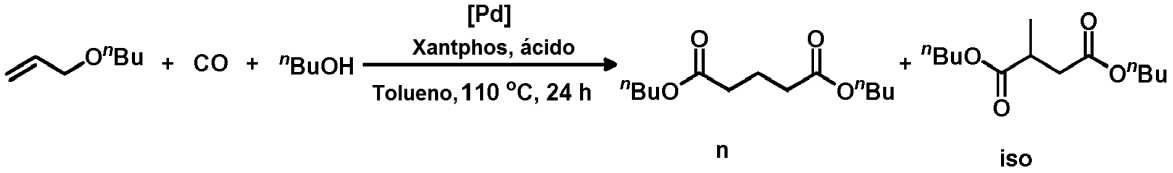


Tabla 5

Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	LSM	Ácido (%mol)	T(°C)	p (bar)	Rendimiento (***n-/iso-***)
1	Pd(acac)$_2$(1,0)	Xantphos(1,0)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	7% (48:52)
2	Pd(acac)$_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	85% (47:53)
3	Pd(acac)$_2$(1,0)	Xantphos(2,0)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	62% (49:51)

Ejemplo 5.1

Tabla 5, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [Pd(acac)$_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (5,8 mg, 1,0% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 5.2

Tabla 5, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [Pd(acac)$_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182

µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 5.3

Tabla 5, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [Pd(acac)$_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (11,6 mg, 2% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6

Variación del precursor de paladio (Tabla 6)

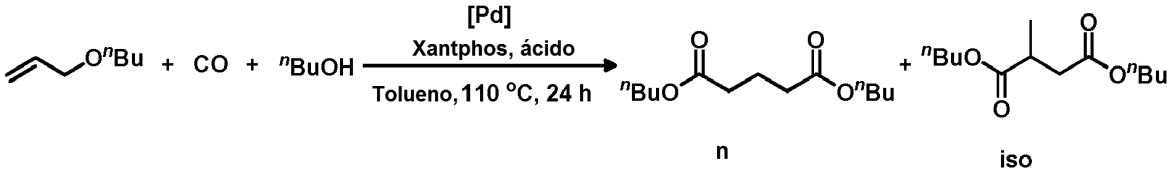


Tabla 6

Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	*nb*utanol (%mol)	LSM	Ácido (%mol)	T(°C)	p (bar)	Rendimiento (***n* - /*iso*-**)
1	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	85% (53:47)
2	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	89% (48:52)
3	$PdCl_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	90% (45:55)
4	$Pd(MeCN)_2Cl_2$ (1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	90% (44:56)
5	$Pd(cod)_2Cl_2$(1, 0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	85% (45:55)
6	$[PdCl(C_3H_5)]_2$ (1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	87% (48:52)
7	$Pd_2(dba)_3$(1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	82% (49:51)
8	$Pd(TFA)_2$	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	93% (49:51)
9	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	150	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar de CO+30 bar de N_2	87% (45:55)
10	$Pd(OAc)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	150	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar de CO+30 bar de N_2	92% (45:55)
11	$Pd(TFA)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	150	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar de CO+30 bar de N_2	94% (47:53)
12	PdO (1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar de CO	73% (48:52)
13	$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (1,0)	Xantphos(1,5)	200	Tolueno	HCl (2,0)	110	40 bar de CO	74% (49:51)

Ejemplo 6.1

Tabla 6, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.2

Tabla 6, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.3

Tabla 6, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$PdCl_2$] (1,76 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.4

Tabla 6, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(MeCN)_2Cl_2$] (2,58 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.5

Tabla 6, Entrada 5

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(cod)_2Cl_2$] (2,85 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300

ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.6

Tabla 6, Entrada 6

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[PdCl(C_3H_5)]_2$ (1,83 mg, 0,5% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.7

Tabla 6, Entrada 7

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd_2(dba)_3]$ (4,58 mg, 0,5% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.8

Tabla 6, Entrada 8

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(TFA)_2]$ (3,32 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.9

Tabla 6, Entrada 9

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (136 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO y a 30 bar de nitrógeno (pureza 5,0) a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.10

Tabla 6, Entrada 10

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (136 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO y a 30 bar de nitrógeno (pureza 5,0) a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.11

Tabla 6, Entrada 11

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(TFA)_2$] (3,32 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (136 µl, 1,5 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO y a 30 barde nitrógeno (pureza 5,0) a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.12

Tabla 6, Entrada 12

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [PdO] (1,2 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce

lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 6.13

Tabla 6, Entrada 13

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$] (2,65 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 7

Variación del disolvente, Tabla 7

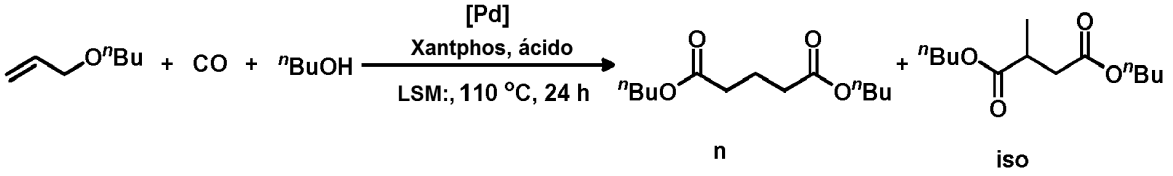


Tabla 7

Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	LSM	Ácido (%mol)	Temp (°C)	pbar)	Rendimiento (***n-/iso-***)
1	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	85% (47:53)
2	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	THF	HCl (2,0)	110	40	27% (45:55)
3	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	MeCN	HCl (2,0)	110	40	6% (66:34)
4	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Heptano	HCl (2,0)	110	40	18% (57:43)
5	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Acetona	HCl (2,0)	110	40	60% (54:46)
6	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Dioxano	HCl (2,0)	110	40	20% (48:52)
7	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	*n*-butanol	HCl (2,0)	110	40	6% (76:24)

Ejemplo 7.1

Tabla 7, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce

lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 7.2

Tabla 7, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de THF, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 7.3

Tabla 7, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de MeCN, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 7.4

Tabla 7, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de heptano, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 7.5

Tabla 7, Entrada 5

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una

atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de acetona, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 7.6

Tabla 7, Entrada 6

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de dioxano, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 7.7

Tabla 7, Entrada 7

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de n-butanol, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8

Variación del sustrato (Tabla 8)

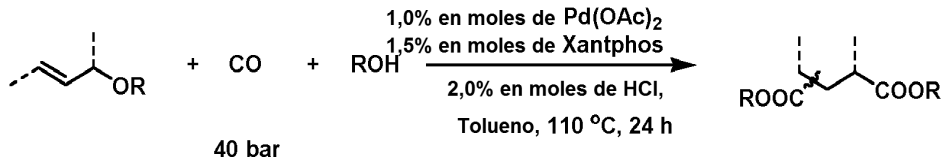
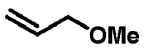
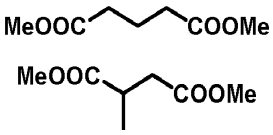
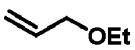
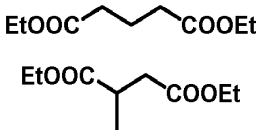
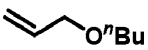
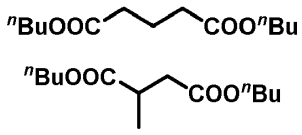
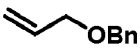
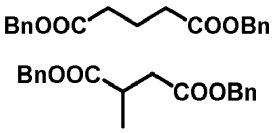
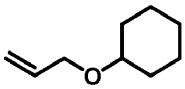
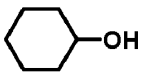
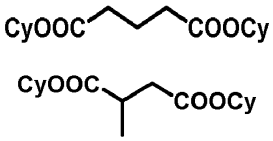
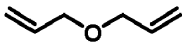
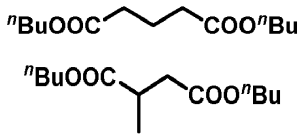
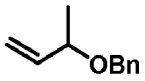
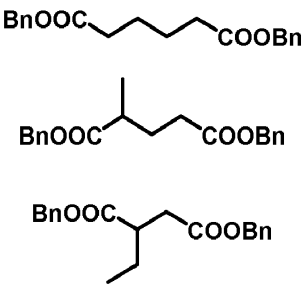
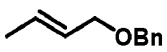
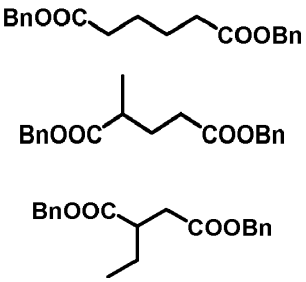
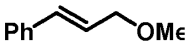
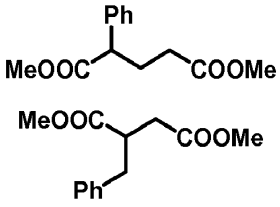


Tabla 8

Entrada	Sustrato	Alcohol	Productos principales	Rendimiento(**n-/*iso*-**)
1		MeOH (1,5 equiv.)		81% (50:50)
2		EtOH (1,5 equiv.)		83% (46:54)
3		^{n}BuOH (1,5 equiv.)		90% (48:52)
4		BnOH (1,5 equiv.)		70% (70%[b]) (48:52)
5		 (1,5 equiv.)		61% (53:47)
6		^{n}BuOH (6,0 equiv.)		93% (54:46)

Entrada	Sustrato	Alcohol	Productos principales	Rendimiento(**n-/*iso*-**)
7		BnOH (1,5 equiv.)		61% (6:94)
8		BnOH (1,5 equiv.)		44% (7:93)
9[a]		MeOH (1,5 equiv.)		35%[b] (69:31)

[a] 4,0% en moles HCl, 48 h
[b] Rendimiento Aislado

Ejemplo 8.1

Tabla 8, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, metilaliléter (72 mg, 1,0 mmol), metanol (48 mg, 1,5 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.2

Tabla 8, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, etilaliléter (86 mg, 1,0 mmol), etanol (69 mg, 1,5 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.3

Tabla 8, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, n-butilaliléter (114 mg, 1,0 mmol), n-butanol (111 mg, 1,5 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.4

Tabla 8, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, bencilaliléter (148 mg, 1,0 mmol), BnOH (162 mg, 1,5 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.5

Tabla 8, Entrada 5

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(OAc)_2$] (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, ciclohexilaliléter (140 mg, 1,0 mmol), CyOH (150 mg, 1,5 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la

presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.6

Tabla 8, Entrada 6

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, dialiléter (98 mg, 1,0 mmol), n-butanol (444 mg, 6,0 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.7

Tabla 8, Entrada 7

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, but-3-en-2-iloxi)metil)benceno (162 mg, 1,0 mmol), BnOH (162 mg, 1,5 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.8

Tabla 8, Entrada 8

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, (but-2-en-1-iloxi)metil)benceno (162 mg, 1,0 mmol), BnOH (162 mg, 1,5 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 8.9

Tabla 8, Entrada 9

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de $[Pd(OAc)_2]$ (2,24 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una

atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de tolueno, (3-metoxipropo-1-en-1-il)benceno (148 mg, 1,0 mmol), MeOH (48 mg, 1,5 mmol) y solución de HCl 2 M en dietiléter (20 µl, 4,0% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 9

Variación de la temperatura (Tabla 9)

Entrada	Pd (%mol)	Ligando (%mol)	LSM	Ácido (%mol)	Temp (°C)	p(bar)	Rendimiento (***n-/iso-***)
1	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	100	40	64% (48:52)
2	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	110	40	85% (53:47)
3	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	120	40	77% (48:52)
4	$Pd(acac)_2$(1,0)	Xantphos(1,5)	Tolueno	HCl (2,0)	140	40	75% (48:52)

Ejemplo 9.1

Tabla 9, Entrada 1

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de carbonato de propileno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 100ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 9.2

Tabla 9, Entrada 2

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de carbonato de propileno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 110ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce

lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 9.3

Tabla 9, Entrada 3

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de carbonato de propileno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 120ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

Ejemplo 9.4

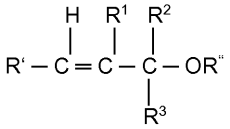
Tabla 9, Entrada 4

Un vial de vidrio de 4 ml se provee de [$Pd(acac)_2$] (3,07 mg, 1,0% en moles), Xantphos (L1) (8,7 mg, 1,5% en moles) y un agitador magnético. Este vial se cierra con un tapón de fenoplasto que se compone de un septo a base de caucho de estireno-butadieno revestido con Teflon. Este septo se perfora con una cánula y a través de esta cánula, mediante la aplicación de vacío durante tres veces y lavado con argón, la atmósfera en el vial se reemplaza por una atmósfera de argón. A través de esta cánula se inyectan entonces, mediante jeringa, 2 ml de carbonato de propileno, n-butanol (182 µl, 2 mmol), alilbutiléter (145 µl, 1 mmol) y solución de ácido clorhídrico 1 M en dietiléter (20 µl, 2% en moles). Este vial se coloca entonces en una placa metálica que luego es transferida a un autoclave de acero de 300 ml de la razón social Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de haber lavado el autoclave tres veces con CO, se comprime a 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 140ºC bajo agitación magnética. Después del término de la reacción, el autoclave se enfría y la presión se reduce lentamente. El autoclave se lava tres veces con nitrógeno. A continuación, se añade dodecano (100 µl) como patrón interno. El rendimiento y la selectividad se determinan mediante análisis GC.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la carbonilación doble de aliléteres para dar correspondientes diésteres, caracterizado por que se hace reaccionar un alcohol alílico lineal o ramificado con un alcanol lineal o ramificado bajo la aportación de CO y en presencia de un sistema catalítico a base de un complejo de paladio y al menos un ligando de fósforo orgánico, así como en presencia de un hidruro de halógeno elegido de HCl, HBr o HI.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los aliléteres representan compuestos de la fórmula general (1):



(1)

en donde R^1, R^2 y R^3, independientemente uno de otro, significan hidrógeno o un radical alquilo C_1 a C_{10}, y
R' representa hidrógeno o un radical hidrocarbonado con hasta 12 átomos de C alifático, cicloalifático o cicloalifático-alifático, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, en el que enlaces C-C pueden estar interrumpidos por oxígeno o el grupo -O-CO, o representa un radical fenilo, pudiendo estar sustituido el radical fenilo de la siguiente manera: grupos alquilo C_1 a C_{10} o alcoxi C_1 a C_{10},
R" representa un radical hidrocarbonado con hasta 12 átomos de C alifático, cicloalifático, aralifático o cicloalifático-alifático, saturado o insaturado, ramificado o no ramificado, en el que enlaces C-C pueden estar interrumpidos por oxígeno o el grupo -O-CO.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los alcanoles representan compuestos de la fórmula general ROH, en donde
R representa un grupo alquilo C_1 a C_{10}, un grupo cicloalquilo C_4 a C_{20} o un grupo aralquilo C_7 a C_{11}.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en fase líquida a una temperatura de 70 a 250 ºC.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a una presión de 2 a 100 bar.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el complejo de paladio se forma in-situ partiendo de un complejo previo, utilizándose como fuente de paladio sales y complejos con contenido en paladio como precursor.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el complejo de paladio se elige del grupo que contiene acetatos de Pd, acetonatos de Pd, haluros de Pd y complejos de haluros de Pd, así como Pd-halógeno-1,5-ciclooctadienos, nitratos de Pd y óxido de Pd.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los ligandos de fosfina presentan una estructura monodentada o bidentada, preferiblemente elegida del grupo que comprende

L1 - (9,9-dimetil-9H-xanten-4,5-diil)bis(difenilfosfano),
L2 - (oxibis(2,1-fenilen))bis(di-terc.-butilfosfano),
L3 - 1,2-bis((di-terc.-butilfosfanil)metil)benceno,
L4 - trifenilfosfina
L5 - di(1-adamantil)-n-butil-fosfina.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que como halogenuro de hidrógeno se utiliza cloruro de hidrógeno.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la relación de paladio a halogenuro de hidrógeno se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:20.