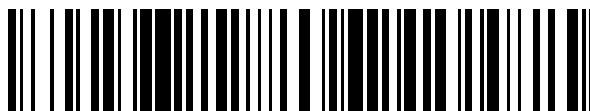


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 563**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 31/22</b>	(2006.01)
<b>B01J 31/24</b>	(2006.01)
<b>C07C 67/38</b>	(2006.01)
<b>C07F 17/02</b>	(2006.01)
<b>C07F 9/572</b>	(2006.01)
<b>C07F 9/655</b>	(2006.01)
<b>C07F 9/6553</b>	(2006.01)
<b>C07F 15/00</b>	(2006.01)
<b>C07F 9/58</b>	(2006.01)
<b>C07F 9/6506</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016** **E 16180047 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 3121186**

54 Título: **Compuestos basados en ferroceno y catalizadores de paladio basados en los mismos para la alcoxycarbonilación de compuestos con insaturación etilénica**

30 Prioridad:  
**23.07.2015 DE 102015213918**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.03.2019**

73 Titular/es:  
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Straße 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:  
**DONG, KAIWU;**  
**NEUMANN, HELFRIED;**  
**JACKSTELL, RALF;**  
**BELLER, MATTHIAS;**  
**FRANKE, ROBERT;**  
**HESS, DIETER;**  
**DYBALLA, KATRIN MARIE;**  
**FRIDAG, DIRK y**  
**GEILEN, FRANK**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 703 563 T3**

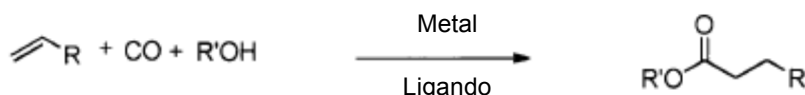
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Compuestos basados en ferroceno y catalizadores de paladio basados en los mismos para la alcoxicarbonilación de compuestos con insaturación etilénica

5 La presente invención se refiere a nuevos compuestos basados en ferroceno y a su empleo en la alcoxicarbonilación.

La alcoxicarbonilación de compuestos con insaturación etilénica es un proceso con significado creciente. Se entiende por una alcoxicarbonilación la reacción de compuestos con insaturación etilénica, como olefinas, con monóxido de carbono y alcoholes en presencia de un metal, o bien de un complejo metálico y de un ligando, para dar los correspondientes ésteres:



10 Esquema 1: ecuación de reacción general de alcoxilación de un compuesto con insaturación etilénica

Entre las reacciones de alcoxicarbonilación, la metoxycarbonilación de eteno para dar propionato de 3-metilo es significativa como etapa intermedia para la producción de metacrilato de metilo (S. G. Khokarale, E. J. García-Suárez, J. Xiong, U. V. Mentzel, R. Fehrmann, A. Riisager, *Catalysis Communications* 2014, 44, 73-75). La metoxycarbonilación de eteno se lleva a cabo en metanol como disolvente en condiciones suaves, con un catalizador de paladio modificado con ligandos fosfina.

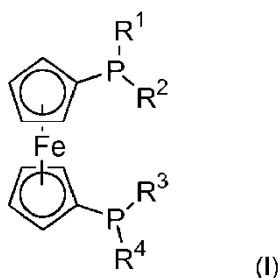
15 Un buen sistema catalítico fue desarrollado por Lucite – ahora Mitsubishi Rayon – y emplea un ligando a base de 1,2-bis-(di-terc-butilfosfinometil)benceno (DTBPMB) (W. Clegg, G. R. Eastham, M. R. J. Elsegood, R. P. Tooze, X. L. Wang, K. Whiston, *Chem. Commun* 1999, 1877-1878).

20 Se describen aplicaciones de la metoxycarbonilación en sustratos de cadena larga, por ejemplo, en el documento EP 0 662 467. El documento de patente describe un proceso para la producción de adipato de dimetilo a partir de 3-pentenoato de metilo. Como fuente de Pd se emplea acetato de Pd (II). Como ejemplos de ligandos fosfina bidentados apropiados se citan, entre otros, 1,1'-bis (difenilfosfino)ferroceno, 1-(difenilfosfino)-1'-(diisopropilfosfino)ferroceno y 1,1'-bis (isopropilfenilfosfino)ferroceno. No obstante, los ligandos obtienen rendimientos apenas insuficientes en la metoxycarbonilación de olefinas, en especial de olefinas de cadena larga, como 2-octeno y di-n-buteno.

25 En BIANCHINI C ET AL, "METHOXYCARBONYLATION OF ETHENE BY PALLADIUM (II) COMPLEXES WITH 1,1'-BIS (DIPHENYLPHOSPHINO)FERROCENE (DPPF) AND 1,1'-BIS (DIPHENYLPHOSPHINO)OCTAMETHYLFERROCENE (DPPOMF)", *ORGANOMETALLICS*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, (20030609), Vol. 22, Nº 12, páginas 2409 – 2421, se describe un procedimiento para la metoxycarbonilación de eteno. En este caso se emplean los dos siguientes complejos de Pd como catalizadores: [Pd (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (dppf)] (OTs)<sub>2</sub> y [Pd (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (dppomf)] (OTs)<sub>2</sub>.

35 La tarea técnica que motivaba la invención es la puesta a disposición de nuevos compuestos basados en ferroceno como ligandos para reacciones de alcoxicarbonilación. Estos compuestos obtendrán rendimientos mejorados, en especial en la reacción de olefinas de cadena larga, como 2-octeno o di-n-buteno. En la reacción de alcoxicarbonilación se debe aumentar en especial el rendimiento espacio-tiempo.

Esta tarea se soluciona mediante compuestos de difosfina según la fórmula (I)



seleccionándose  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , en cada caso de modo independiente entre sí, a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo;

representando al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo;

5 y

pudiendo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , si éstos representan  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo o  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo,

10 estar sustituidos, en cada caso independientemente entre sí, con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquil- $(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-O-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-S-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-S-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-COO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-COO-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CONH-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-CO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CO-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-N-[(C_1-C_{12})\text{-alquilo}]_2$ ,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo- $(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo- $O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo- $(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo- $O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NH_2$ , halógeno.

15 Los compuestos según la invención son apropiados como ligandos fosfina bidentados para complejos de Pd, con lo que se pueden obtener rendimientos elevados en la alcoxilación de una variedad de compuestos con insaturación etilénica. Los compuestos según la invención son especialmente apropiados para la alcoxicarbonilación de olefinas de cadena larga, como 1-octeno o di-n-buteno.

20 El concepto  $(C_1-C_{12})$ -alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados con 1 a 12 átomos de carbono. En este caso se trata preferentemente de grupos  $(C_1-C_8)$ -alquilo, de modo especialmente preferente  $(C_1-C_6)$ -alquilo, en la mayor parte de los casos preferentemente  $(C_1-C_4)$ -alquilo.

25 Son grupos  $(C_1-C_{12})$ -alquilo apropiados en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, *n*-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, *n*-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

30 Las explicaciones respecto al concepto  $(C_1-C_{12})$ -alquilo se consideran en especial también para los grupos alquilo en  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-S-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-COO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CO-(C_1-C_{12})$ -alquilo y  $-N-[(C_1-C_{12})\text{-alquilo}]_2$ .

El concepto  $(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo comprende grupos hidrocarburo mono-, bi o tricíclicos con 3 a 12 átomos de carbono. En este caso se trata preferentemente de  $(C_5-C_{12})$ -cicloalquilo.

Los grupos  $(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo presentan preferentemente 3 a 8, de modo especialmente preferente 5 o 6 átomos de anillo.

35 Son grupos  $(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo apropiados en especial ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbonilo, adamantilo.

Las explicaciones respecto al concepto  $(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo se consideran en especial también para los grupos cicloalquilo en  $-O-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-S-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-COO-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-CONH-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-CO-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo.

40 El concepto  $(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo comprende grupos cicloalifáticos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados, con 3 a 12 átomos de carbono, estando sustituidos uno o varios de los átomos de carbono de anillo por heteroátomos. Los grupos  $(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo presentan preferentemente 3 a 8, de modo especialmente preferente 5 o 6 átomos de anillo, y están sustituidos, en caso dado, con cadenas laterales alifáticas. En los grupos heterocicloalquilo, a diferencia de los grupos cicloalquilo, uno o varios de los átomos de carbono de anillo están  
45 sustituidos por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos que contienen heteroátomos se seleccionan preferentemente entre O, S, N, N (=O), C (=O), S (=O). Por consiguiente, un grupo  $(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo en el sentido de esta invención es también óxido de etileno.

Son grupos  $(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo apropiados en especial tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurilo, tetrahidropiranilo y dioxanilo.

El concepto (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos con 6 a 20 átomos de carbono. En este caso se trata preferentemente de (C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>)-arilo, de modo especialmente preferente (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-arilo.

Son grupos (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo apropiados en especial fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno, crisenilo, pirenilo, coronenilo. Son grupos (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo preferentes fenilo, naftilo y antraceno.

5 El concepto (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, pudiendo estar sustituido uno o varios de los átomos de carbono por heteroátomos. Son heteroátomos preferentes N, O y S. Los grupos (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo presentan 3 a 20, preferentemente 6 a 14, de modo especialmente preferente 6 a 10 átomos de carbono. Por consiguiente, piridilo en el ámbito de esta invención es, a modo de ejemplo, un resto C<sub>6</sub>-heteroarilo, furilo o un resto C<sub>5</sub>-heteroarilo.

10 Son grupos (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo apropiados en especial furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, furazanilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazinilo, benzofuranilo, indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, quinolilo, isoquinolilo.

El concepto (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo comprende también restos (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo con al menos seis átomos de anillo.

15 El concepto (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo con al menos seis átomos de anillo comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos con 6 a 20 átomos de carbono, estando sustituidos uno o varios de los átomos de carbono por heteroátomos. Son heteroátomos preferentes N, O y S. Los grupos (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo presentan 6 a 14, de modo especialmente preferente 6 a 10 átomos de anillo.

Son grupos (C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo apropiados con al menos seis átomos de anillo en especial piridilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazinilo, benzofuranilo, indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, quinolilo, isoquinolilo.

20 El concepto halógeno comprende en especial flúor, cloro, bromo y yodo. Son especialmente preferentes flúor y cloro.

25 En una forma de realización, los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, si éstos representan -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heterocicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo o -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, en cada caso de modo independiente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heterocicloalquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -O-(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -S-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -S-(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -COOH, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub>, halógeno.

30 En una forma de realización, los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, si éstos representan -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heterocicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo o -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, en cada caso de modo independiente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -O-(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo.

35 En una forma de realización, los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, si éstos representan -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heterocicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo o -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, en cada caso de modo independiente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquil-(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo.

40 En una forma de realización, los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, si éstos representan -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heterocicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo o -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo, en cada caso de modo independiente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo y -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo.

45 En una forma de realización, los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> no están sustituidos si éstos representan -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, o -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heterocicloalquilo, y pueden estar sustituidos como se ha descrito si éstos representan -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo o -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo.

En una forma de realización, los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> no están sustituidos si éstos representan -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-cicloalquilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)-heterocicloalquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo o -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo.

En una forma de realización, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, en cada caso de modo independiente entre sí, se seleccionan a partir de -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo, -(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)-arilo, -(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)-heteroarilo;

representando al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo;

y

5 pudiendo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , si éstos representan  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo o  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo, en cada caso de modo independiente entre sí, estar sustituidos con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente.

En una forma de realización, al menos dos de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  representan un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo.

10 En una forma de realización, los restos  $R^1$  y  $R^3$  representan respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo y, en cada caso independientemente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente. En este caso,  $R^2$  representa preferentemente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo, o se selecciona a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo, la mayor parte de los casos preferentemente a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo. En este caso,  $R^4$  se selecciona preferentemente a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo, en la mayor parte de los casos preferentemente  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo.

20 En una forma de realización, los restos  $R^1$  y  $R^3$  representan respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo, y  $R^2$  y  $R^4$  se seleccionan a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , en cada caso independientemente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente.

De modo especialmente preferente, los restos  $R^1$  y  $R^3$  representan respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo, y  $R^2$  y  $R^4$  representan  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo.  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , en cada caso independientemente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente.

25 En una forma de realización, los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  representan respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo y, en cada caso independientemente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente. En este caso,  $R^4$  no representa preferentemente un resto  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo. En este caso,  $R^4$  se selecciona de modo especialmente preferente a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo, en la mayor parte de los casos preferentemente a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo.

30 En una forma de realización, los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representan un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo y, en cada caso independientemente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente.

En una forma de realización, los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , si éstos representan un resto heteroarilo, en cada caso de modo independiente entre sí, se seleccionan a partir de restos heteroarilo con seis a diez átomos de anillo.

35 En una forma de realización, los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , si éstos representan un resto heteroarilo, constituyen un resto heteroarilo con seis átomos de anillo.

40 Preferentemente, los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , si éstos representan un resto heteroarilo, en cada caso de modo independiente entre sí, se seleccionan a partir de piridilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazinilo, benzofuranilo, indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, quinolilo, isoquinolilo, pudiendo estar sustituidos los citados restos heteroarilo como se describe anteriormente.

En una forma de realización, los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , si éstos representan un resto heteroarilo, en cada caso independientemente entre sí, se seleccionan a partir de piridilo, pirimidilo, indolilo, pudiendo estar sustituidos los citados restos heteroarilo como se describe anteriormente.

45 Los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , si éstos representan un resto heteroarilo, en cada caso independientemente entre sí, se seleccionan de modo preferente a partir de 2-piridilo, 2-pirimidilo, 2-indolilo, pudiendo estar sustituidos los citados restos heteroarilo como se describe anteriormente.

Los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , si éstos representan un resto heteroarilo, en cada caso independientemente entre sí, se seleccionan de modo especialmente preferente a partir de 2-piridilo, 2-pirimidilo, N-fenil-2-indolilo, 2-indolilo, pudiendo estar sustituidos los citados restos heteroarilo como se describe anteriormente.

En una forma de realización, los restos  $R^1$  y  $R^3$  representan respectivamente un resto heteroarilo seleccionado a partir de piridilo y pirimidilo, en especial 2-piridilo y 2-pirimidilo, seleccionándose los restos  $R^2$  y  $R^4$ , en cada caso independientemente entre sí, a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo;

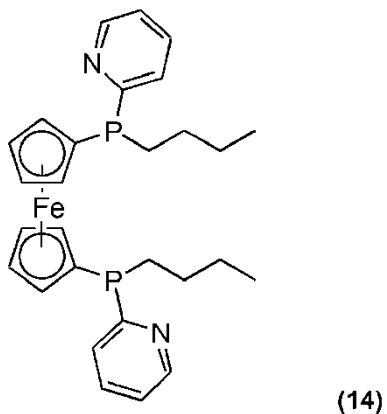
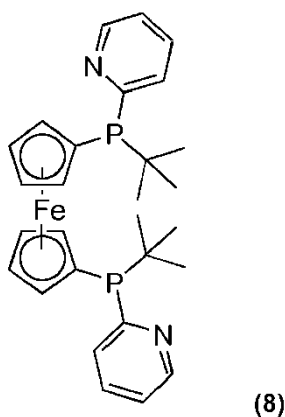
5 y pudiendo  $R^1$  y  $R^3$ , así como  $R^2$  y  $R^4$ , si éstos representan  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo o  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,

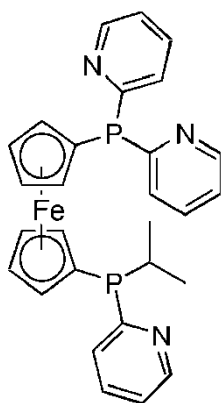
en cada caso independientemente entre sí, estar sustituidos con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente.

10 En una forma de realización, los restos  $R^1$  y  $R^3$  representan respectivamente un resto heteroarilo con seis átomos de anillo, y los restos  $R^2$  y  $R^4$  representan respectivamente  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo;

pudiendo estar sustituidos  $R^1$ ,  $R^3$ , en cada caso independientemente entre sí, con uno o varios de los sustituyentes descritos anteriormente.

En una forma de realización, el compuesto presenta una estructura según una de las fórmulas (8), (14) y (15):





(15).

Los compuestos de difosfina según la invención se pueden obtener, a modo de ejemplo, mediante reacción de ferroceno con butillitio y un compuesto de clorofosfina.

5 La invención se refiere además a complejos que comprenden Pd y a un compuesto de difosfina según la invención. En estos complejos, el compuesto de difosfina según la invención sirve como ligando bidentado para el átomo metálico. Los complejos sirven, a modo de ejemplo, como catalizadores para la alcoxycarbonilación. Con los complejos según la invención se pueden obtener rendimientos elevados en la alcoxycarbonilación de una variedad de compuestos con insaturación etilénica diferentes.

10 Los complejos según la invención pueden comprender además otros ligandos, que se coordinan en el átomo metálico. En este caso se trata, a modo de ejemplo, de compuestos con insaturación etilénica o aniones. Son ligandos apropiados, a modo de ejemplo, estireno, aniones acetato, maleinimidas (por ejemplo N-metilmaleinimida), 1,4-naftoquinona, aniones trifluoracetato o aniones cloruro.

15 La invención se refiere además al empleo de un compuesto difosfina según la invención para la catálisis de una reacción de alcoxycarbonilación. En este caso, el compuesto según la invención se emplea en especial como complejo metálico según la invención.

La invención se refiere además a un procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- a) disposición de un compuesto con insaturación etilénica;
- b) adición de un compuesto de difosfina según la invención y un compuesto que comprende Pd, o adición de un complejo según la invención que comprende Pd y un compuesto de difosfina según la invención;
- 20 c) adición de un alcohol;
- d) alimentación de CO;
- e) calentamiento de la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar el compuesto con insaturación etilénica para dar un éster.

25 En este caso, los pasos de procedimiento a), b), c) y d) se pueden efectuar en cualquier orden. No obstante, la adición de CO se efectúa después de disponer los reactivos en los pasos a) a c). Los pasos d) y e) se pueden efectuar simultánea o sucesivamente. Además, también se puede alimentar CO en varios pasos, de modo que, por ejemplo, en primer lugar se alimenta una parte de CO, después se calienta, y a continuación se alimenta una parte adicional de CO.

30 Los compuestos con insaturación etilénica empleados como educto en el procedimiento según la invención contienen uno o varios dobles enlaces carbono-carbono. En lo sucesivo, para la simplificación, éstos compuestos se denominan también olefinas. Los dobles enlaces pueden ser terminales o internos.

Son preferentes compuestos con insaturación etilénica con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 2 a 22 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 2 a 12 átomos de carbono.

En una forma de realización, el compuesto con insaturación etilénica comprende 4 a 30 átomos de carbono,

## ES 2 703 563 T3

preferentemente 6 a 22 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 8 a 12 átomos de carbono, en la mayor parte de los casos preferentemente 8 átomos de carbono.

5 Los compuestos con insaturación etilénica pueden contener otros grupos funcionales adicionalmente a uno o varios dobles enlaces. El compuesto con insaturación etilénica comprende preferentemente uno o varios grupos funcionales seleccionados a partir de grupos carboxilo, tiocarboxilo, sulfo, sulfino, anhídrido de ácido carboxílico, imida, carboxilato, sulfonato, carbamoilo, sulfamoilo, ciano, carbonilo, carbonotioilo, hidroxilo, sulfohidrilo, amino, éter, tioéter, arilo, heteroarilo o sililo y/o sustituyentes halógeno. En este caso, el compuesto con insaturación etilénica comprende preferentemente en total 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 2 a 22 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 2 a 12 átomos de carbono.

10 En una forma de realización, el compuesto con insaturación etilénica no comprende grupos funcionales adicionales, además de dobles enlace carbono-carbono.

15 En el caso de una forma de realización especialmente preferente, en el caso del compuesto con insaturación etilénica se trata de un alqueno no funcionalizado con al menos un doble enlace y 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 6 a 22 átomos de carbono, además preferentemente 8 a 12 átomos de carbono, en la mayor parte de los casos 8 átomos de carbono.

Son compuestos con insaturación etilénica apropiados, a modo de ejemplo:

eteno;

propeno;

20 C4-olefinas, como 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, mezcla de cis- y trans-2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno; refinado I a III, fracción de craqueo C4

C5-olefinas, como 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 1,3-pentadieno;

C6-olefinas, como tetrametiletileno, 1,3-hexadieno, 1,3-ciclohexadieno;

C7-olefinas, como 1-metilciclohexeno, 2,4-heptadieno, norbornadieno;

25 C8-olefinas, como 1-octeno, 2-octeno, cicloocteno, di-n-buteno, di-iso-buteno, 1,5-ciclooctadieno, 1,7-octadieno;

C9-olefinas, como tripropeno;

C10-olefinas, como dicitopentadieno;

undecenos;

dodecenos;

30 C14-olefinas internas;

C15- a C18-olefinas internas;

C15- a C30-olefinas internas lineales o ramificadas, cíclicas, acíclicas o parcialmente cíclicas;

triisobuteno, tri-n-buteno;

terpenos, como limoneno, geraniol, farnesol, pineno, mirceno, carvona, 3-careno;

35 compuestos con insaturación etilénica con 18 átomos de carbono, como ácido linoleico o ácido linolénico;

ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, como ésteres vinílicos de ácido acético o propanoico, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos insaturados, ésteres metílicos o etílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, oleatos, oleato de metilo o etilo, ésteres de ácido linoleico o linolénico;

compuestos vinílicos, como acetato de vinilo, vinilciclohexeno, estireno, alfa-metilestireno, 2-isopropenilnaftalina;



2-metil-2-pentanal, 3-pentenoato de metilo, anhídrido metacrílico.

En una variante del procedimiento, el compuesto con insaturación etilénica se selecciona a partir de propeno, 1-buteno, *cis-* y/o *trans*-2-buteno, o mezclas de los mismos.

5 En una variante del procedimiento, el compuesto con insaturación etilénica se selecciona a partir de 1-penteno, *cis-* y/o *trans*-2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, o mezclas de los mismos.

En una forma de realización preferente, el compuesto con insaturación etilénica se selecciona a partir de eteno, propeno, 1-buteno, *cis-* y/o *trans*-2-buteno, iso-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, *cis-* y/o *trans*-2-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, hexeno, tetrametiletileno, hepteno, *n*-octeno, 1-octeno, 2-octeno, o mezclas de los mismos.

10 En una variante se emplea una mezcla de compuestos con insaturación etilénica. En el sentido de esta invención se emplea como mezcla una composición que contiene al menos dos compuestos con insaturación etilénica diferentes, ascendiendo la proporción de cada uno de los compuestos con insaturación etilénica individuales preferentemente al menos un 5 % en peso, referido al peso total de la mezcla.

15 Preferentemente se emplea una mezcla de compuestos con insaturación etilénica con 2 a 30 átomos de carbono en cada caso, preferentemente 4 a 22 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 6 a 12 átomos de carbono, en la mayor parte de los casos preferentemente 8 a 10 átomos de carbono.

20 Son mezclas apropiadas de compuestos con insaturación etilénica los denominados refinados I a III. El refinado I comprende un 40 a un 50 % de iso-buteno, un 20 a un 30 % de 1-buteno, un 10 a un 20 % de *cis-* y *trans*-2-buteno, hasta un 1 % de 1,3-butadieno y un 10 a un 20 % de *n*-butano e isobutano. El refinado II es una parte de la fracción C<sub>4</sub> producida en el craqueo de nafta, y está constituida esencialmente por los isómeros *n*-butenos, isobutano y *n*-butano tras separación de isobuteno del refinado I. El refinado III es una parte de la fracción C<sub>4</sub> y está constituido esencialmente por los *n*-butenos isómeros y *n*-butano.

25 Otra mezcla apropiada es di-*n*-buteno, también denominado dibuteno, DNB o DnB. Di-*n*-buteno es una mezcla de isómeros de C<sub>8</sub>-olefinas, que se produce a partir de la dimerización de mezclas de 1-buteno, *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno. Por regla general, las corrientes de refinado II o refinado III se someten técnicamente a una oligomerización catalítica, resultando inalterados los butanos contenidos (*n*/iso), y haciéndose reaccionar las olefinas contenidas completa o parcialmente. Además de los dímeros di-*n*-buteno, por regla general también se producen oligómeros (tributeno C<sub>12</sub>, tetrabuteno C<sub>16</sub>), que se separan por destilación tras la reacción. Éstos se pueden emplear igualmente como eductos.

30 En una variante preferente se emplea una mezcla que comprende iso-buteno, 1-buteno, *cis-* y *trans*-2-buteno. La mezcla comprende preferentemente 1-buteno, *cis-* y *trans*-2-buteno.

35 La alcoxycarbonilación según la invención se cataliza mediante el complejo de Pd según la invención. En este caso, el complejo de Pd se puede añadir en el paso de procedimiento b) como complejo preformado que comprende Pd y los ligandos fosfina según la invención, o bien formar *in situ* a partir de un compuesto que comprende Pd, y los ligandos fosfina libres. En este caso, el compuesto que comprende Pd se denomina también precursor de catalizador.

En el caso de que el catalizador se forme *in situ*, el ligando se puede añadir en exceso, de modo que en la mezcla de reacción también se presenta ligando no enlazado.

40 También en el caso del complejo, que se añade inmediatamente al comienzo, también se puede añadir ligando adicional, de modo que en la mezcla de reacción se presente también ligando no enlazado.

En una variante, el compuesto que comprende Pd se selecciona a partir de dicloruro de paladio (PdCl<sub>2</sub>), acetilacetato de paladio (II) [Pd (acac)<sub>2</sub>], acetato de paladio (II) [Pd (OAc)<sub>2</sub>], dicloro (1,5-ciclooctadieno)paladio (II) [Pd (cod)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], bis (dibencilidenacetona)paladio [Pd (dba)<sub>2</sub>], bis (acetonitrilo)dicloropaladio (II) [Pd (CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], dicloruro de paladio (cinamilo) [Pd (cinamilo)Cl<sub>2</sub>].

45 En el caso del compuesto que comprende Pd se trata preferentemente de PdCl<sub>2</sub>, Pd (acac)<sub>2</sub> o Pd (OAc)<sub>2</sub>. Es especialmente apropiado PdCl<sub>2</sub>.

El alcohol en el paso de procedimiento c) puede ser lineal o ramificado, cíclico, alicíclico, parcialmente cíclico o alifático, y representa en especial un C<sub>1</sub>- a C<sub>30</sub>-alcohol. Se pueden emplear monoalcoholes o polialcoholes.

El alcohol en el paso de procedimiento c) comprende preferentemente 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente 1 a 22 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 12 átomos de carbono. En este caso se puede tratar de un monoalcohol o un polialcohol.

5 El alcohol puede contener otros grupos funcionales adicionalmente a uno o varios grupos hidroxilo. El alcohol puede contener adicionalmente uno o varios grupos funcionales seleccionados a partir de grupos carboxilo, tiocarboxilo, sulfo, sulfinilo, anhídrido de ácido carboxílico, imida, carboxilato, sulfonato, carbamoilo, sulfamoilo, ciano, carbonilo, carbonotioilo, sulfohidrido, amino,éter, tioéter, arilo, heteroarilo o sililo, y/o sustituyentes halógeno.

En una forma de realización, el alcohol no comprende otros grupos funcionales aparte de grupos hidroxilo.

10 El alcohol puede contener grupos insaturados y aromáticos. No obstante, preferentemente se trata de un alcohol alifático.

En el ámbito de esta invención, se denomina un alcohol alifático un alcohol que no comprende grupos aromáticos, es decir, a modo de ejemplo un alcanol, alquenol o alquínol.

15 En una forma de realización, en el caso del alcohol se trata de un alcanol con uno o varios grupos hidroxilo y 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente 1 a 22 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 1 a 12 átomos de carbono, en la mayor parte de los casos preferentemente 1 a 6 átomos de carbono.

En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir del grupo de monoalcoholes.

20 En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir de: metanol, etanol, 1-propanol, iso-propanol, iso-butanol, terc-butanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, ciclohexanol, fenol, 2-etilhexanol, isononanol, 2-propilheptanol.

En una variante preferente, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, terc-butanol, 3-pentanol, ciclohexanol, fenol, o mezclas de los mismos.

25 En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir del grupo de polialcoholes.

En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir de: dioles, trioles, tetraoles.

30 En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir de: ciclohexano-1,2-diol, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4-butanotriol, 2-hidroximetil-1,3-propanodiol, 1,2,6-trihidroxihexano, pentaeritritol, 1,1,1-tri (hidroximetil)etano, brencatequina, resorcina e hidroxihidroquinona.

En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir de: sucrosa, fructosa, manosa, sorbosa, galactosa y glucosa.

En una variante preferente del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol.

35 En una variante especialmente preferente del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se selecciona a partir de: metanol, etanol.

En una variante especialmente preferente del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol es metanol.

En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se emplea en exceso.

40 En una variante del procedimiento, en el paso de procedimiento c) el alcohol se emplea simultáneamente como disolvente.

En una variante del procedimiento se emplea un disolvente adicional seleccionado a partir de: tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF) o cloruro de metileno (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

En el paso d) se alimenta CO preferentemente a una presión parcial de CO entre 0,1 y 10 MPa (1 a 100 bar),

preferentemente entre 1 y 8 MPa (10 a 80 bar), de modo especialmente preferente entre 2 y 4 MPa (20 a 40 bar).

En el paso e) del procedimiento según la invención, la mezcla de reacción se calienta preferentemente a una temperatura entre 10°C y 180°C, preferentemente entre 20 y 160°C, de modo especialmente preferente entre 40 y 120°C, para transformar el compuesto con insaturación etilénica en un éster.

5 La proporción molar de compuesto con insaturación etilénica dispuesto en el paso a) respecto al alcohol añadido en el paso c) asciende preferentemente hasta 1:1 a 1:20, preferentemente 1:2 a 1:10, de modo especialmente preferente 1:3 a 1:4.

10 La proporción másica de Pd respecto al compuesto con insaturación etilénica dispuesto en el paso a) se sitúa preferentemente entre un 0,001 y un 0,5 % en peso, preferentemente entre un 0,01 y un 0,1 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 0,01 y un 0,05 % en peso.

La proporción molar de compuesto de difosfina según la invención respecto a Pd se sitúa preferentemente entre 0,1:1 y 400:1, preferentemente entre 0,5:1 y 400:1, de modo especialmente preferente entre 1:1 y 100:1, en la mayor parte de los casos preferentemente entre 2:1 y 50:1.

15 El procedimiento se lleva a cabo preferentemente bajo adición de un ácido. Por lo tanto, en una variante, el procedimiento comprende adicionalmente el paso c'): adición de un ácido a la mezcla de reacción. En este caso se puede tratar preferentemente de un ácido de Brønsted o Lewis.

20 Ácidos de Brønsted apropiados tienen preferentemente una fortaleza de ácido de  $pK_s \leq 5$ , preferentemente una fortaleza de ácido de  $pK_s \leq 3$ . La fortaleza de ácido  $pK_s$  indicada se refiere al valor de  $pK_s$  determinado en las condiciones normales (25°C, 1,01325 bar). En el caso de un ácido multiprotónico, la fortaleza de ácido  $pK_s$  en el ámbito de esta invención se refiere al valor de  $pK_s$  del primer paso de protólisis.

Preferentemente, el ácido no es un ácido carboxílico.

25 Son ácidos de Brønsted apropiados, por ejemplo, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metilfosfónico y ácidos sulfónicos. En el caso del ácido se trata preferentemente de ácido sulfúrico o un ácido sulfónico. Son ácidos sulfónicos apropiados, por ejemplo, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido terc-butanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico (PTSA), ácido 2-hidroxipropano-2-sulfónico, ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfónico y ácido dodecilsulfónico. Son ácidos especial preferentes ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico.

Como ácido de Lewis se puede emplear, por ejemplo, triflato de aluminio.

30 En una forma de realización, la cantidad de ácido añadido en el paso c') asciende a 0,3 hasta 40 % en moles, preferentemente 0,4 a 15 % en moles, de modo especialmente preferente 0,5 a 5 % en moles, en la mayor parte de los casos preferentemente 0,6 a 3 % en moles, referido a la cantidad de sustancia de compuesto con insaturación etilénica en el paso a).

#### Descripción de las imágenes

- Figura 1 Metoxicarbonilación de eteno con **3** y **8** a 80°C y 40 bar de CO
- 35 Figura 2 Metoxicarbonilación de eteno con **3** y **8** a 60°C y 20 bar de CO (presión constante)
- Figura 3 Variación de alcohol en la metoxicarbonilación de eteno con ligando **8** a 80°C y 30 bar de presión de CO
- Figura 4 Ensayos de metoxicarbonilación de propeno, 1-buteno y 2-buteno a 100°C y 40 bar con el ligando **8**.
- 40 Figura 5 Metoxicarbonilación de refinado 1 con el ligando **8** a 100°C y 60 bar de presión de CO.
- Figura 6 Metoxicarbonilación de refinado 1 a 100°C y 50 bar con el ligando **8**.
- Figura 7 Metoxicarbonilación de una mezcla de propeno, 1-buteno y 2-buteno a 100°C y 60 bar con el ligando **8**.

- Figura 8 Metoxycarbonilación de una mezcla de C5-olefinas a 100°C y 50 bar de presión de CO con el ligando **8**.
- Figura 9 Metoxycarbonilación de di-n-buteno con ligando **8** a 120°C y 20 bar con presión de CO constante.
- Figura 10 Metoxycarbonilación de di-n-buteno con **3** y **8** a 120°C y 40 bar de CO.
- 5 Figura 11 Curva de rendimiento para la metoxycarbonilación de di-n-buteno con **8** como ligandos a 20 bar de presión total constante y 120°C.
- Figura 12 Curvas de consumo de gas de reacciones con **3** y **8**.

## Ejemplos

A continuación se describe más detalladamente la invención por medio de ejemplos de realización.

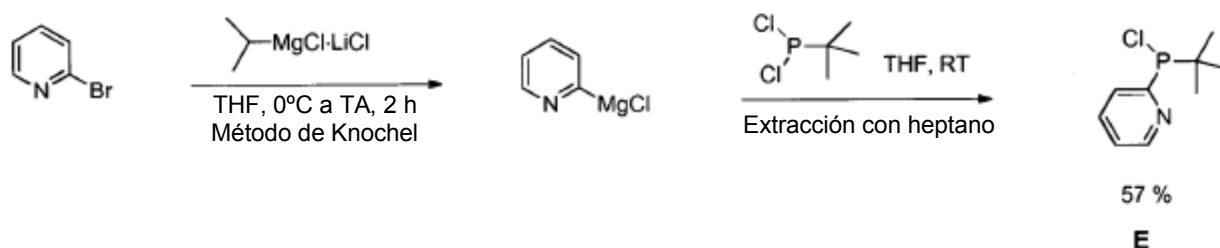
## 10 Prescripciones de trabajo generales

- Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con técnica de Schlenk estándar. Los disolventes se desecaron antes de empleo a través de agentes desecantes apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autora), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009). Antes del empleo se destiló tricloruro de fósforo (Aldrich) bajo argón. Todos los trabajos preparativos se efectuaron en recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó por medio de espectroscopía de NMR. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de  $^{31}\text{P}$ -NMR se efectuó según:  $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$ . (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, und Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman y Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).
- 15 El registro de espectros de resonancia nuclear se efectuó en aparatos Bruker Avance 300, o bien Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases en Agilent GC 7890A, el análisis elemental en Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectroscopía de masas ESI-TOF en Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP y Agilent 6890 N/5973.
- 20 El registro de espectros de resonancia nuclear se efectuó en aparatos Bruker Avance 300, o bien Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases en Agilent GC 7890A, el análisis elemental en Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectroscopía de masas ESI-TOF en Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP y Agilent 6890 N/5973.

## Producción de precursor E

## 25 Síntesis de cloro-2-piridil-terc-butilfosfina

El Grignard para la síntesis de cloro-2-piridil-t-butilfosfina se sintetiza según el "método de Knochel" con cloruro de isopropilmagnesio (Angew. Chem. 2004, 43, 2222-2226). La elaboración se efectúa según el método de Budzelaar (Organometallics 1990, 9, 1222-1227).



## Esquema 2: síntesis de precursor E

- 30 En un matraz de 50 ml con agitador magnético y séptum se añaden bajo argón 8,07 ml de una disolución de cloruro de isopropilmagnesio 1,3 M (reactivo de Knochel) y se enfrían a -15°C. Después se añaden rápidamente 953,5  $\mu\text{l}$  (10 mmoles) de 2-bromopiridina gota a gota. La disolución se vuelve amarilla inmediatamente. Se calienta a -10°C. La conversión de la reacción se determina como sigue: se extraen aproximadamente 100  $\mu\text{l}$  de disolución y se añaden a 1 ml de una disolución de cloruro amónico saturada. Si la disolución "borbotea", aún no se ha formado mucho Grignard. La disolución acuosa se extrae con una pipeta y la fase orgánica se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . De la disolución etérea se registra una GC. Si se ha formado mucha piridina en comparación con 2-bromopiridina, entonces se tienen conversiones elevadas. A -10°C se ha transformado poco. Tras calentamiento a temperatura ambiente y agitación de 1-2 horas, la disolución de reacción se vuelve amarillo parduzco. Un test de GC muestra conversión
- 35

completa. Ahora se puede gotear lentamente la disolución de Grignard a una disolución de 1,748 g (11 mmol) de dicloro-terc-butilfosfina en 10 ml de THF, que se ha enfriado previamente a  $-15^{\circ}\text{C}$ , con una bomba de inyección. Es importante que se enfríe la disolución de dicloro-terc-butilfosfina. A temperatura ambiente se obtuvieron cantidades considerables de dipiridil-terc-butilfosfina. Inicialmente se produce una disolución clara amarilla, que se enturbia entonces. Se calienta a temperatura ambiente y se agita durante la noche. Se elimina el disolvente en alto vacío y se obtiene un producto sólido blancuzco, que contiene puntos marrones. El producto sólido se suspende con 20 ml de heptano y el producto sólido se desmenuza en baño ultrasónico. Tras la sedimentación del producto sólido blanco se decanta la disolución. El proceso se repite dos veces con 10-20 ml de heptano respectivamente. Tras la concentración por evaporación de la disolución de heptano en alto vacío se destila ésta bajo vacío. A 4,6 mbar,  $120^{\circ}\text{C}$  de baño de aceite y  $98^{\circ}\text{C}$  de temperatura de transición se puede destilar el producto. Se obtienen 1,08 g de un aceite incoloro. (50 %).

Datos analíticos:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  8,36 (m, 1H, Pi), 7,67 (m, 1H, Pi), 7,03-6,93 (m, 1H, Pi), 6,55-6,46 (m, 1H, Pi), 1,07 (d,  $J = 13,3$  Hz, 9H, t-Bu)

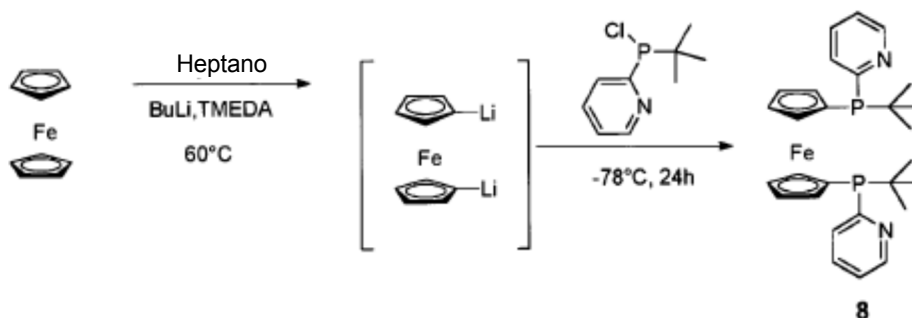
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  162,9, 162,6, 148,8, 135,5, 125,8, 125,7, 122,8, 35,3, 34,8, 25,9 y 25,8.

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  97,9.

MS (EI) *m/z* (intensidad relativa) 201 ( $\text{M}^+$ , 2), 147 (32), 145 (100), 109 (17), 78 (8), 57,1 (17).

Producción de compuesto 8

Síntesis de 1,1'-bis (terc-butil-2-piridilfosfino)ferroceno



Esquema 3: Síntesis del compuesto 8

20 Variante A:

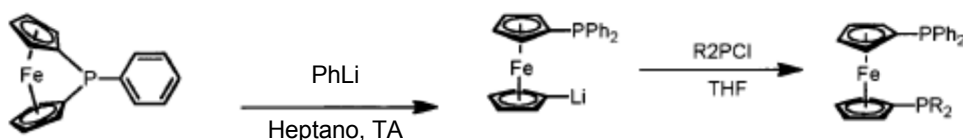
Se pesan 474,4 mg (2,55 mmoles) de ferroceno sublimado en un matraz esférico de 50 ml con agitador magnético y séptum y se inertiza. Tras adición de 15 ml de heptano, el ferroceno se ha disuelto completamente. Después se añaden 841  $\mu\text{l}$  de tetrametiletilendiamina (1,1 eq, 5,61 mmol) de una vez y 2,04 ml de BuLi (2,5 M en hexano, 2,0 eq. 5,1 mmol) gota a gota. Después de 2-3 horas se forma un precipitado naranja. Se agita durante la noche, se decanta la disolución de heptano y se lava el producto sólido naranja dos veces con heptano. Después se añaden de nuevo 10 ml de heptano y se enfría la suspensión a  $-70^{\circ}\text{C}$ . se disuelven 1,08 g (2,1 eq., 5,36 mmoles) de cloro-2-piridil-terc-butilfosfina en 7 ml de heptano. La disolución es turbia y se debe filtrar a través de celita. Se ha formado algo de producto sólido blanco insoluble. Esta disolución se gotea a la disolución de diluioferroceno. Durante el calentamiento a temperatura ambiente, la suspensión naranja se aclara. Para completar la reacción se calienta la disolución de reacción bajo reflujo durante aproximadamente 1 hora. Se ha formado una disolución naranja clara y un precipitado blanco. Se añaden a la suspensión 7 ml de agua saturada con argón. El precipitado blanco se disuelve. Tras eliminación de la fase acuosa se repite el proceso dos veces. En este caso se enturbia la fase de heptano. Tras eliminación completa de la fase orgánica en alto vacío queda un residuo naranja oleaginoso. Se absorbe éste en 10 ml de éter y se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (Rendimiento bruto 913 mg). A  $-28^{\circ}\text{C}$  no se forma un precipitado ni cristales durante la noche. Tampoco una mezcla de dietiléter y heptano conduce a la cristalización a  $-28^{\circ}\text{C}$ . Una  $^{31}\text{P}$  NMR de la disolución muestra de nuevo el pico de producto, ahora a 7,39 ppm, y una señal a 40,4 ppm. El producto se puede purificar mediante cromatografía en columna. La disolución de éter se aplica sobre una columna corta eluida con dietiléter bajo argón. El frente de producto naranja escapa completamente hacia adelante y se puede capturar fácilmente. Tras eliminación del éter se obtienen 241 mg (16 %) de un aceite viscoso naranja en una pureza de aproximadamente el 95 %.

## Variante B:

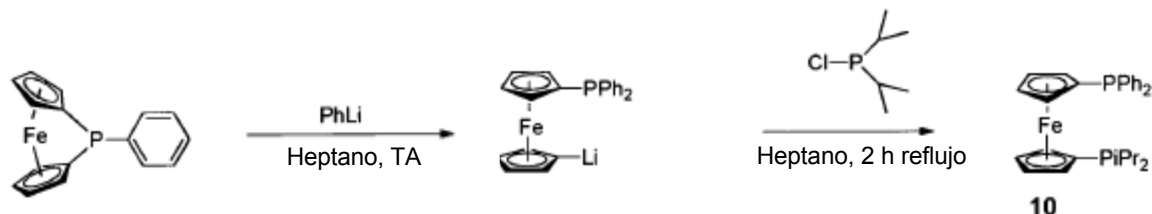
Tamaño de carga: 650,17 mg (3,495 moles) de ferroceno (sublimado), 2,8 ml (2 eq, 6,99 mmoles) de BuLi 2,5 M (n-butillitio), 1,1 ml (2,1 eq, 7,3 mmoles) de tetrametilendiamina y 1,48 g (2,1 eq, 7,34 mmoles) de cloro-2-piridil-terc-butilfosfina.

- 5 La sal de dilitio de ferroceno se produce de nuevo en 15 ml de heptano. Se disuelve la cloro-2-piridil-terc-butilfosfina en 10 ml de THF en lugar de heptano, ya que la clorofosfina se disuelve mejor en THF. La elaboración se optimizó igualmente: tras la ebullición bajo reflujo se extingue la mezcla de reacción con solo 1 ml de H<sub>2</sub>O y se elimina el disolvente (heptano y THF) completamente en alto vacío. El producto sólido viscoso naranja amarillento oscuro se absorbe en 8 ml de H<sub>2</sub>O y 15 ml de dietiléter, y se agita 1 minuto. Tras separación de fases se elimina la fase acuosa por inyección y se lava la fase orgánica tres veces con H<sub>2</sub>O. La fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se filtra. El producto se lava del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 veces con 10 ml de dietiléter, hasta que la disolución es casi incolora. La disolución naranja oscuro se concentra por evaporación a 10 ml de volumen, y se alimenta a través de una columna con gel de sílice 60 bajo argón. Como agente eluyen se emplea de nuevo dietiléter. El filtrado es sensiblemente claro y naranja. Tras eliminación del disolvente se obtienen 1,16 g de un producto sólido viscoso naranja. (64 %)
- 10
- 15 Producción de compuesto 10 (compuesto comparativo)

Partiendo de 1,1'-(ferrocenodiil)fenilfosfina se abre el anillo de fosfano tenso con PhLi, y la etapa intermedia resultante se extingue con una clorofosfina.



Esquema 4: síntesis de un ligando ferrocenilo



- 20 Esquema 5: síntesis de compuesto 10

En un matraz esférico de 50 ml con núcleo agitador magnético y toma de nitrógeno se dispusieron 1,13 mmoles (565 µl) de fenillitio (PhLi), y se añadió gota a gota lentamente una disolución de 1,03 mmoles (300mg) de fosfano cíclico en 20 ml de heptano vía bomba de inyección. La sal de Li se lava dos veces con heptano y se mezcla con 6 ml de heptano. A la suspensión se añade gota a gota una disolución de heptano de 0,8 eq (0,824 mmoles, 131 µl) de ClP*i*Pr<sub>2</sub> en 7 ml de heptano a temperatura ambiente. La suspensión parduzca apenas se decolora. Después de 20 min de agitación se calienta la suspensión 1,5 horas bajo reflujo. El producto sólido se aclara en cierta medida. Se elimina completamente el disolvente y se absorbe el residuo parduzco en H<sub>2</sub>O y éter. La fase orgánica se lava dos veces con H<sub>2</sub>O y se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se registra un espectro <sup>31</sup>P de la fase de éter. El espectro muestra 2 singletes. La clorofosfina se ha consumido completamente. Se seca la fase de éter y se obtienen 300 mg (rendimiento: 61 %) de un aceite marrón amarillento, que se disuelve en MeOH en el baño de agua a 65°C. La disolución se coloca en el congelador (-78°C) durante la noche. Se producen 76 mg de un aceite marrón amarillento, que se analiza mediante espectroscopía de NMR.

25

30

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,46-7,23 (m, 10H, Ph), 4,36 (m, 2H, Cp), 4,21 (m, 2H, Cp), 3,4,24 (m, 4H, Cp), 1,88 (m, 2H, *i*Pr), 1,15-0,96 (m, 12H, *i*Pr).

35 <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 139,9 (J = 9,8 Hz, Ph), 133,4 (J = 19,2 Hz, Ph), 128,4, 128,1, 128,0 (Ph), 77,1, 76,8, 76,2, 76,1 (Cp), 73,5 (J = 14,5 Hz, Cp), 72,8 (J = 2,9 Hz, Cp), 71,9 (J = 10,5 Hz, Cp), 72,1 (Cp), 23,3 (J = 11,0 Hz, *i*Pr), 20,1, 20,0, 19,9, 19,8 (*i*Pr).



isopropilmagnesio 1,3 M (reactivo de Knochel) a  $-20^{\circ}\text{C}$ , y se añaden de una vez 603  $\mu\text{l}$  (6,32 mmoles) de 2-bromopiridina. Se agita una hora a  $-20^{\circ}\text{C}$  y después 2 horas a temperatura ambiente para obtener conversión completa. En un segundo matraz esférico de 50 ml se pesan en la vitrina con guantes 490,7 mg (1,26 mmoles) de 1,1'-bis (diclorofosfino)ferroceno y se disuelven en 10 ml de THF tras el esclusado. Tras refrigeración a  $-20^{\circ}\text{C}$  se añade gota a gota a la disolución amarilla anaranjada de compuesto de Grignard producido previamente por medio de bomba de inyección. Tras la adición gota a gota, la disolución se ha calentado a  $0^{\circ}\text{C}$  y se ha formado una disolución negra parduzca. Para completar la reacción se calienta 20 minutos más bajo reflujo. Al día siguiente se añaden 0,5 ml de agua a la disolución de reacción negra, aclarándose la disolución para dar una suspensión parduzca oscura. El disolvente se extrae en alto vacío y el residuo se absorbe en 15 ml de éter y 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . La suspensión se filtra a través de celita y se obtiene una fase orgánica naranja y una fase acuosa verde. Se seca la fase orgánica sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y, tras extracción del éter, se obtienen 410 mg de un producto sólido negro verdoso. El producto sólido verde oscuro casi negro se cromatografía en columna en dietiléter puro. Tras eliminación del éter se obtienen 112 mg de producto amarillo 15.

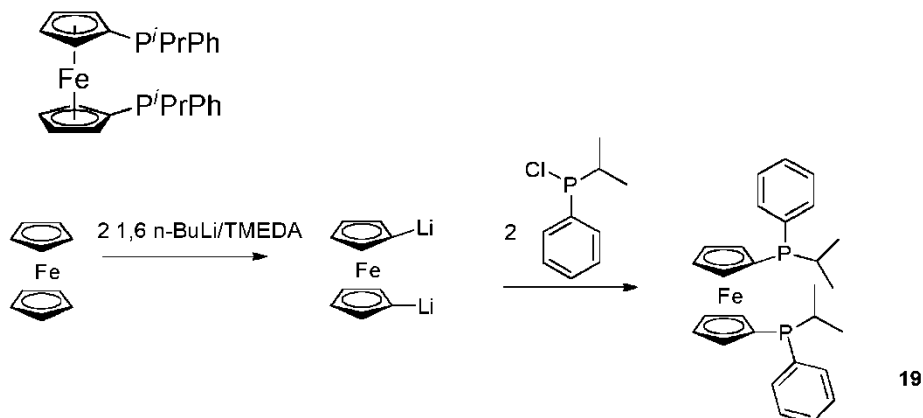
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  8,56 (m, 1H, pi), 8,48-8,38 (m, 2H, pi), 7,58 (m, 1H, pi), 7,39-7,27 (m, 2H, pi), 7,00-6,84 (m, 3H, pi), 6,65-6,56 (m, 1H, pi), 6,55-6,44 (m, 2H, pi), 4,50-4,39 (m, 3H, ferrocenilo), 4,26-4,18 (m, 2H, ferrocenilo), 4,18-4,12 (m, 1H, ferrocenilo), 4,12-4,04 (m, 2H, ferrocenilo), 2,69 (oct,  $J = 7,0\text{Hz}$ , 1H *ipr*), 1,14-0,94 (m, 6H, *ipr*).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  165,4, 163,7, 150,2, 150,0, 149,9, 134,9, 134,8, 134,7, 131,1, 130,6, 129,1, 128,8, 128,6, 122,7, 122,2, und 122,0 (pi), 77,5, 77,3, 76,9, 76,5, 75,4, 75,2, 74,8, 74,6, 74,4, 72,8, 72,7, 72,5, 72,0 y 71,9 (ferrocenilo), 32,2, 28,3, 28,2, 23,0, 20,6, 20,3, 19,7, 19,5 y 14,3 (*ipr*).

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  -6,2 y -12,9.

HRMS (ESI)  $m/z^+$  calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{FeN}_3\text{P}_2$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) 524,11027; hallado: 524,11022.

Producción de compuesto 19 (compuesto comparativo)



Esquema 8: síntesis de compuesto 19

Se disuelven 0,93 g de ferroceno en 50 ml de heptano absoluto en un matraz de tres bocas de 100 ml, provisto de un termómetro, agitador magnético y refrigerante de reflujo. Se añaden 1,3 g de TMEDA (1,6 ml) y 7,5 ml de 1,6 n-BuLi/hexano a temperatura ambiente por medio de inyección. La disolución se deja reposar 5 horas. Se producen cristales marrones anaranjados de ferroceno dilitiado. La disolución excedente se elimina por medio de una jeringa. Y se añaden 20 ml de heptano absoluto. A continuación se disuelve la clorofosfina en 10 ml de heptano. Se calienta una hora bajo reflujo. Tras el enfriamiento se lava la fase orgánica tres veces con 10 ml de agua desgasificada en cada caso. Se concentra por evaporación a sequedad y se añaden 10 ml de dietiléter. Esta disolución se filtra con dietiléter como disolvente a través de 10 cm de gel de sílice 60 bajo argón, se concentra por evaporación a sequedad y el producto objetivo cristaliza a partir de poco metanol caliente en un rendimiento de aproximadamente el 50 % no optimizado.

Analítica:

$^{31}\text{P}$  (121MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), - 7,8 s, - 8,15 s,

$^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 137,77, (d,  $J = 12$  Hz), 137,4 (d,  $J = 11,3$  Hz), 134,2 (d,  $J = 20,3$  Hz), 129,1 s, 128,1 (d,  $J = 7,5$  Hz), 77,4 (d,  $J = 11,3$  Hz), 75,0 (d,  $J = 26,2$  Hz), 74,0 (d,  $J = 22,3$  Hz), 72,1 bs, 71,9-71,5 m, 71,1 s, 69,0 s, 27,6 (d,  $J$



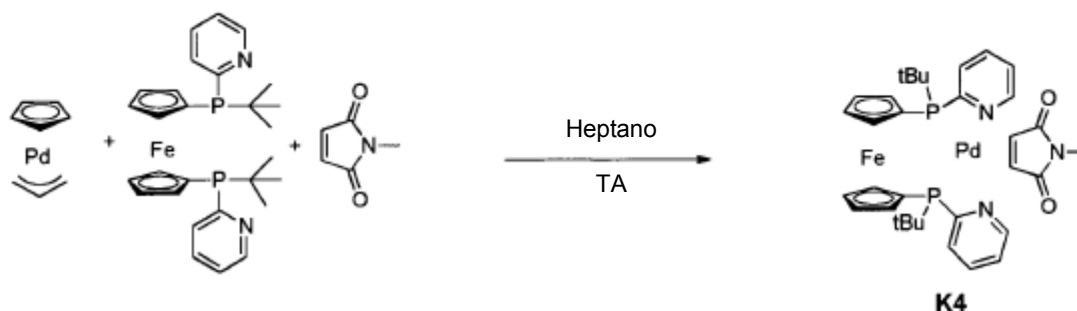
= 10 Hz), 27,55 8d, J = 10 Hz), 20,3-19,9 m,

$^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,52-7,44 (m, 4H), 7,33-7,23 (m, 6H), 4,23 (sept, J = 1,2 Hz, 1H), 4,1-4,0 (m, 4 H), 3,93-3,9 (m, 1H), 3,87-3,84 (m, 1H), 3,58-3,54 (m, 1H), 2,1-1,9 (m, 2 H), 0,99 (d, J = 7 Hz, 3H), 0,94 (d, J = 7 Hz, 3 H), 0,83-0,7 (m, 6H).

5 Síntesis de complejos de paladio

Ensayo 52: producción de complejo K4

Síntesis de  $[\text{Pd}(\text{Cp}_2\text{Fe})_1,1'-(\text{P}(2\text{-piridil})(\text{t-butil}))_2\eta^2\text{-N-metilmaleinimida}] \text{K4}$



Esquema 9: síntesis de complejo K4

10 Se pesan 172,9 mg (0,816 mmoles) de precursor de paladio (véase esquema 9) y 90,64 mg (0,816 mmoles) de N-metilmaleinimida (véase ensayo 51) respectivamente en un matraz Schlenk de 50 ml en la vitrina con guantes. Se disuelven 446,6 mg (0,866 mmoles) de ligando ferroceno naranja espeso **8** en 15 ml de heptano y se añaden a la N-metilmaleinimida. La disolución se calienta a 60°C en el baño de agua hasta que se ha disuelto todo. Para obtener una disolución naranja clara se filtra la disolución sobre celita. Asimismo se disuelve el precursor de paladio en 10 ml de heptano y se filtra sobre celita. A temperatura ambiente se gotea la disolución de ligando/N-metilmaleinimida naranja clara al precursor de paladio rojo oscuro. La disolución roja oscura se aclara y precipita un producto sólido amarillo claro. Se agita durante la noche y se decanta la disolución sobrenadante tras sedimentación del producto sólido.

Después de lavado doble con heptano se seca el producto sólido en alto vacío y se obtienen 541 mg (86 %) de producto.

20 Análisis elemental calculado para:  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{FeN}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{Pd}$ : C, 54,01; H, 5,36; N, 5,73; P, 8,44, Hallado: C, 53,44; H, 5,48; N, 5,72; P, 8,48.

Experimentos de alta presión

Sustancias de empleo

Metanol (MeOH)

25 Eteno (también denominado etileno)

30 La fracción de craqueo C4 designa una corriente de productos secundarios del denominado proceso de craqueo con vapor para la producción de etileno, y generalmente está constituida en más de un 95 % por una mezcla de diversos hidrocarburos lineales y ramificados, que contienen cuatro átomos de carbono y pueden ser saturados, monoinsaturados o poliinsaturados. Los componentes principales de una corriente de fracción de craqueo C4 son n-butano, isobutano, isobuteno, n-butenos, butadienos.

35 El refinado 1 se produce a partir de la fracción de craqueo C4 tras separación (generalmente por extracción) de butadienos. El refinado 1 se compone de aproximadamente un 42 % de isobuteno, un 26 % de 1-buteno, un 17 % de cis- y trans-2-buteno, así como un 0,3 % de 1,3-butadieno y un 15 % de n-butano e isobutano. La composición exacta puede oscilar según fuente y también según temporada. Por lo tanto, los valores indicados son solo ejemplos típicos, pero no limitantes.

El refinado II es una parte de la fracción C<sub>4</sub> producida en el craqueo de nafta, y está constituido esencialmente por los isómeros n-butenos, isobutano y n-butano tras separación de isobuteno del refinado 1.

El refinado III es una parte de la fracción C<sub>4</sub> producida en el craqueo de nafta, y está constituido esencialmente por los isómeros n-butenos y n-butano.

- 5 2-buteno 99+ %, mezcla de *cis* y *trans*, Sigma Aldrich, número de catálogo 36,335-9, N° LOT 14205MS

El isobuteno empleado tiene una pureza de al menos un 99,9 % (m/m). El fabricante es Evonik Industries AG, Performance Materials.

El di-n-buteno se denominó también como sigue: dibuteno, DNB o DnB.

- 10 Di-n-buteno es una mezcla de isómeros de C<sub>8</sub>-olefinas, que se produce a partir de la dimerización de mezclas de 1-buteno, *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno. Por regla general, las corrientes de refinado II o refinado III se someten a una oligomerización catalítica por regla general, produciéndose los butanos contenidos (n/iso) sin modificar, y haciéndose reaccionar completa o parcialmente las olefinas contenidas. Además del di-n-buteno dímero, por regla general se producen también oligómeros superiores (tributeno C12, tetrabuteno C16), que se separan por destilación tras la reacción.

- 15 Un procedimiento practicado industrialmente para la oligomerización de C<sub>4</sub>-olefinas es el denominado "proceso OCTOL".

- Dentro de la literatura de patentes, a modo de ejemplo el documento DE102008007081A1 describe una oligomerización basada en el proceso OCTOL. El documento EP1029839A1 se ocupa del fraccionamiento de C<sub>8</sub>-olefinas producidas en el proceso OCTOL. Por regla general, el di-n-buteno técnico está constituido en un 5 a un 30 % por n-octenos, en un 45 a un 75 % por 3-metilheptenos y en un 10 a un 35 % por 3,4-dimetilhexenos. Las corrientes preferentes contienen un 10 a un 20 % de n-octenos, un 55 a un 65 % de 3-metilheptenos y un 15 a un 25 % de 3,4-dimetilhexenos.
- 20

El ácido para-toluenosulfónico se abrevió como sigue: pTSA, PTSA o p-TSA. En este texto, PTSA designa siempre el ácido para-toluenosulfónico monohidrato.

- 25 Prescripción general para la puesta en práctica de experimentos de alta presión:

Descripción de ensayo general para reacciones en ensayo discontinuo:

- Se mezclan las cantidades correspondientes de sustrato, sal de paladio, ácido y alcohol bajo argón y agitación magnética en un matraz Schlenk de 50 ml. Un autoclave de acero de 100 ml de la firma Parr, provisto de una entrada de gas y una válvula de salida de gas, un transductor de presión digital, un sensor de temperatura y una válvula esférica, así como un capilar incorporado para la toma de muestras, se libera de oxígeno tres veces bajo vacío y barrido de argón. A continuación, la disolución de reacción del matraz de Schlenk se carga por medio de un capilar en los autoclaves en contracorriente de argón a través de la válvula esférica. A continuación se aplica a presión la cantidad correspondiente de CO a temperatura ambiente, y después se calienta a temperatura de reacción (reacciones que no se realizan bajo presión constante), o bien se calienta a temperatura de reacción y después se aplica a presión el CO a través de una bureta, que está unida al autoclave por medio de un reductor de presión. Esta bureta se carga a continuación a 100 bar con CO, y proporciona adicionalmente el CO necesario a una presión constante durante la reacción. Esta bureta tiene un volumen muerto de aproximadamente 30 ml, y está provisto de un transductor de presión digital. Después se lleva a cabo la reacción a la temperatura necesaria el tiempo correspondiente bajo agitación. En este caso, por medio de un software (Specview de la firma SpecView Corporation) y un controlador de proceso de la firma Parr 4870, así como un controlador de potencia 4875, se registran datos sobre el desarrollo de presión en el autoclave y en la bureta de gas. A partir de éstos se generan tablas de Excel, a partir de las cuales se elaboran más tarde diagramas que reflejan los consumos de gas y, de estos modo, conversiones a lo largo del tiempo. En caso necesario, a través de los capilares se recogen y se analizan muestras de GC. A tal efecto, antes de la reacción se añade concomitantemente una cantidad exacta apropiada (2-10 ml) de isooctano como patrón interno en el matraz Schlenk. Éstas proporcionan también información sobre el desarrollo de reacción. Al final de la reacción se enfría el autoclave a temperatura ambiente, se descarga la presión cuidadosamente, en caso necesario se añade isooctano como patrón interno, y se lleva a cabo un análisis por GC, o bien también un análisis por GC MS en el caso de productos nuevos.
- 30
- 35
- 40
- 45

Prescripción de ensayo general para ensayos de autoclave en viales de vidrio:

- 50 Se emplea un reactor de 300 ml de la firma Parr. A éste se adapta un bloque de aluminio fabricado por el cliente, de dimensiones correspondientes, que es apropiado para el calentamiento por medio de agitador magnético comercial, por ejemplo de la firma Heidolph. Para el interior del autoclave se elaboró una placa metálica redonda de grosor de

aproximadamente 1,5 cm, que contiene 6 orificios que corresponden al diámetro externo de los viales de vidrio. Éstos se equipan con pequeños agitadores magnéticos en ajuste a estos viales de vidrio. Estos viales de vidrio se equipan con tapones y de rosca y séptums apropiados y se cargan bajo argón con los correspondientes reactivos, disolventes y catalizadores con una instalación, fabricada para el insuflado de gas. A tal efecto se cargan 6 recipientes simultáneamente, esto posibilita la puesta en práctica de 6 reacciones a la misma temperatura y la misma presión en un experimento. Después se cierran estos recipientes de vidrio con tapones de rosca y séptums, y se clava respectivamente una pequeña cánula de inyección de tamaño apropiado a través de los séptums. Esto posibilita más tarde el intercambio de gas en la reacción. Estos viales se colocan ahora en la placa metálica y ésta se traslada al autoclave bajo argón. El autoclave se lava con CO y se carga con la presión de CO prevista a temperatura ambiente. Después se calienta a temperatura de reacción bajo agitación magnética por medio del agitador magnético, y la reacción se lleva a cabo el tiempo correspondiente. A continuación se enfría a temperatura ambiente y se evacua la presión lentamente. A continuación se lava el autoclave con nitrógeno. Los viales se extraen del autoclave y se mezclan con una cantidad definida de un estándar apropiado. Se efectúa un análisis por GC con cuyos resultados se determinaron rendimientos y selectividades.

15 Prescripción general para los ensayos en el autoclave de 12 compartimentos (autoclave Parr de 600 ml):

En viales de vidrio calentados se disponen respectivamente di-n-buteno (DBN) y metanol, se mezcla con una disolución de Pd (acac)<sub>2</sub> (0,5 mg, 0,0016 mmoles) y ligando (0,0064 mmoles) en 0,2 ml de metanol y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disolución: 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 50 ml de MeOH). En el autoclave se lavan las cargas 2 veces con 10 bar de CO, se cargan con la presión de CO deseada y se agitan 20 h a la temperatura deseada. Una vez concluida la reacción se añaden respectivamente isooctano (patrón interno) y 1 ml de EtOAc. La fase orgánica se analiza por GC. Los rendimientos de las reacciones se determinan por medio de GC (isooctano como patrón interno).

Analítica:

Analítica por GC de los productos de eteno: para el análisis por GC se emplea una cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split de 50:1. Tiempo de retención de propionato de metilo: 6,158 min.

Analítica por GC de los productos de 2-buteno:

Para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split de 50:1.

Tiempo de retención para iso-C5 éster: 12,118 min

Tiempo de retención para n-C5 éster: 13,807 min

Analítica por GC de los productos del refinado 1: para el análisis por GC se emplea el cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempo de retención para MTBE: 5,067 min

Tiempo de retención para iso-C5 éster: 12,118 min

Tiempo de retención para n-C5 éster: 13,807 min

Analítica por GC de los productos de la fracción de craqueo C4: cromatógrafo Agilent 7890A con una columna HP5 de 30 m; perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; El volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempo de retención para pentanoato de metilo: 13,842 min

Tiempo de retención para pent-3-enoato de metilo: 14,344 min, 14,533 min

Tiempo de retención para adipato de dimetilo: 21,404 min

45 Analítica por GC de los productos de isobuteno:

## ES 2 703 563 T3

Cromatógrafo Agilent 7890A con una columna HP5 de 30 m; perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempo de retención para MTBE: 5,045 min

Tiempo de retención para C5 Ester: 12,105 min

- 5 Analítica por GC de los productos de tetrametileteno: para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempo de retención para tetrametileteno y productos: 7,436 min

Tiempo de retención para den éter: 11,391 min

- 10 Tiempo de retención para 3,4-dimetilpentanoato de metilo: 17,269 min

Analítica por GC de mezcla C-5 y productos: para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempos de retención para las C5-olefinas: 4,498, 4,437, 4,533, 4,533, 5,465, 5,793 min;

- 15 Tiempos de retención para los C6-metilésteres y sus isómeros: 14,547-16,362 min (pico principal: 16,362 min)

Analítica por GC de di-n-buteno: para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP5 de 30 m. Perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

- 20 Tiempos de retención para di-n-buteno y productos: 10,784-13,502 min

Los ésteres formados a partir de di-n-buteno se denominan MINO en lo sucesivo (isononanoato de metilo).

Tiempo de retención para productos de éter de distribución de isómeros desconocida: 15,312, 17,042, 17,244, 17,417 min

Tiempo de retención para iso-C9-éster 19,502-20,439 min (pico principal: 19,990 min)

- 25 Tiempo de retención para n-C9-éster: 20,669, 20,730, 20,884, 21,266 min.

Analítica por GC de los productos de 1,3-butadieno: para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1. Tiempo de retención para pent-3-enoato de metilo: 14,430 min, Tiempo de retención para adipato de dimetilo: 21,404 min.

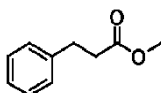
- 30 Analítica por GC para metil-terc-butiléter (MTBE) y productos: cromatógrafo Agilent 7890A con una columna HP5 de 30 m; perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

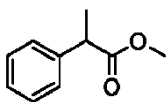
Tiempo de retención 3-metilbutanoato de metilo: 12,070 min

Tiempo de retención de MTBE: 5,067 min

- 35 Analítica por GC para alcoholes aromáticos y productos: cromatógrafo Agilent 7890A con una columna HP5 de 30 m; perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempo de retención: 21,197 min.





Tiempo de retención: 21,988 min.

Analítica por GC para alcoholes secundarios y productos: cromatógrafo Agilent 7890A con una columna HP5 de 30 m; perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

5 Tiempo de retención para 3,3-dimetilbutan-2-ol: 10,975

Tiempo de retención para 2,3,3-trimetilbutanoato de metilo: 15,312 min,

Tiempo de retención para 4,4-dimetilpentanoato de metilo: 17,482 min.

10 Analítica por GC para terc-butanol y productos: cromatógrafo Agilent 7890A con una columna HP5 de 30 m; perfil de temperaturas: 35 °C, 10 min; 10 °C/min a 200 °C, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempo de retención de terc-butanol: 4,631

Tiempo de retención de 3-metilbutanoato de metilo: 12,063 min.

Analítica por GC para oleato de metilo y productos:

15 Para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 50 °C, 0 min; 8 °C/min a 260 °C, 15 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1. Tiempo de retención para oleato de metilo: 23,823 min, tiempo de retención nonadecanodioato de 1,19-dimetilo: 28,807 min, tiempo de retención para nonadecanodioato de 1,X-dimetilo: 27,058 min. Pico principal, 27,058, min, 27,206 min, 27,906 min, 28,831 min (picos secundarios). La posición X no está determinada analíticamente.

20 Analítica de metanol

Se trató previamente metanol en una instalación de secado de disolvente: Pure Solv MD-/ Lösungsmittel Purification System, Firma Innovative Technology Inc. One Industrial Way, Amesbury MA 01013

Valores de agua:

25 Determinados con titracion de Karl Fischer: TitraLab 580-TIM580, Firma Radiometer Analytical SAS (titración de Karl- Fischer) contenido en agua: intervalos de medición, 0,1-100 % P/P, contenido en agua medido: 0,13889 %

Se emplearon:

Metanol técnico Applichem: N°. A2954,5000, número de carga: LOT: 3L005446 contenido en agua max. 1 %

Methanol Acros Organics (sobre tamiz molecular): contenido en agua 0,005 %, número de código: 364390010, número de carga: LOT 1370321

30 TON: número de rotación, definido como mol de producto por mol de catalizador

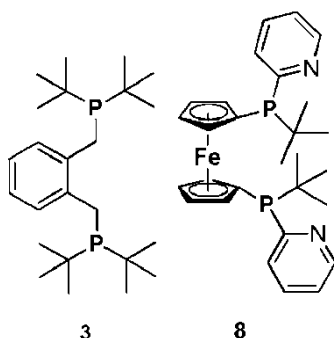
TOF: frecuencia de rotación, definida como TON por tiempo para la consecución de una determinada conversión, por ejemplo 50 %

La proporción n/iso indica la proporción de olefinas transformadas términoalmente en ésteres respecto a olefinas transformadas internamente en ésteres.

35 Las n-selectividades indicadas a continuación se refieren a la proporción de metoxycarbonilación terminal respecto al rendimiento total de productos de metilcarbonilación.

Metoxycarbonilación de eteno con ligandos 3 y 8 a 80°C y 40 bar

El ligando **8** se sometió a ensayo en comparación con el ligando DTBPMB **3** a 80 °C y 40 bar de CO. Los resultados se representan en la Figura 1 (Figura 1: metoxicarbonilación de eteno con **3** y **8** a 80°C y 40 bar de CO).



En la Figura 1 se puede ver muy claramente que los catalizadores con ligando **8** son sensiblemente más activos a 80°C que aquellos con DTBPMB (ligando **3**), aproximadamente en el factor 5-6. Mientras que el sistema con **8** está listo ya después de 10 minutos, **3** requiere aproximadamente 60-70 minutos. Ambos alcanzan la máxima quimioselectividad posible (100 %) respecto a propionato de metilo. Por consiguiente, el ligando según la invención muestra una clara mejora frente al sistema del estado de la técnica.

Por consiguiente, el sistema con **8** se analizó más exactamente, y se llevaron a cabo reacciones a 60°C y 20 bar (etapa de presión importante técnicamente) de CO, manteniéndose constante la presión de 20 bar.

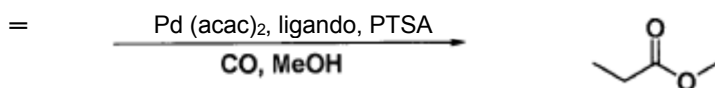
Metoxicarbonilación de eteno con ligandos **3** y **8** a 60°C y 20 bar:

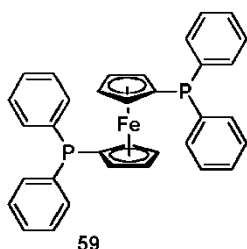
**3** (Ejemplo comparativo): se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (6,53 mg, 0,04 % en moles), y el correspondiente ligando **3** (33 mg, 0,16 % en moles) y ácido p-toluenosulfónico (PTSA 61 mg, 0,6 % en moles). A continuación se añaden MeOH (20 ml) y eteno de pureza 3,0 (1,5 g, 53 mmoles). El autoclave se calienta a 60°C y a continuación se aplica a presión CO hasta una presión total de 20 bar. Esta presión se mantiene constante a 20 bar mediante adición con dosificación de CO a partir de un depósito de reserva de presión. La reacción se lleva a cabo una hora, y se mide el consumo de gas en el depósito de reserva de presión. A continuación se enfría el autoclave y se descarga la presión lentamente. El contenido del autoclave se traslada a un matraz Schlenk y se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno. Se determinó el rendimiento por medio de análisis por GC (100 % de rendimiento). La TOF en el caso de un 50 % de rendimiento asciende a 758 h<sup>-1</sup>.

**8**: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (6,53 mg, 0,04 % en moles), y el correspondiente ligando **8** (44 mg, 0,16 % en moles) y ácido p-toluenosulfónico (PTSA 61 mg, 0,6 % en moles). A continuación se añaden MeOH (20 ml) y eteno de pureza 3,0 (1,5 g, 53 mmoles). El autoclave se calienta a 60°C y a continuación se aplica a presión CO hasta una presión total de 20 bar. Esta presión se mantiene constante a 20 bar mediante adición con dosificación de CO a partir de un depósito de reserva de presión. La reacción se lleva a cabo una hora, y se mide el consumo de gas en el depósito de reserva de presión. A continuación se enfría el autoclave y se descarga la presión lentamente. El contenido del autoclave se traslada a un matraz Schlenk y se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno. Se determinó el rendimiento por medio de análisis por GC (100 % de rendimiento). La TOF en el caso de un 50 % de rendimiento asciende a 3213 h<sup>-1</sup>.

La Figura 2 muestra el consumo de gas de un depósito de reserva de presión. La reacción se inició con la aplicación a presión de CO a 60°C (Figura 2: metoxicarbonilación de eteno con **3** y **8** a 60°C y 20 bar de CO (presión constante)). También en este caso se muestra que **8** lleva a cabo la reacción de manera sensiblemente más rápida y sin fase de preformación. Por consiguiente, en este caso se trata de un sistema catalizador más rápido y altamente selectivo, que presenta claras ventajas frente al estado de la técnica (ligando **3**).

Alcoxycarbonilación (ensayo comparativo)

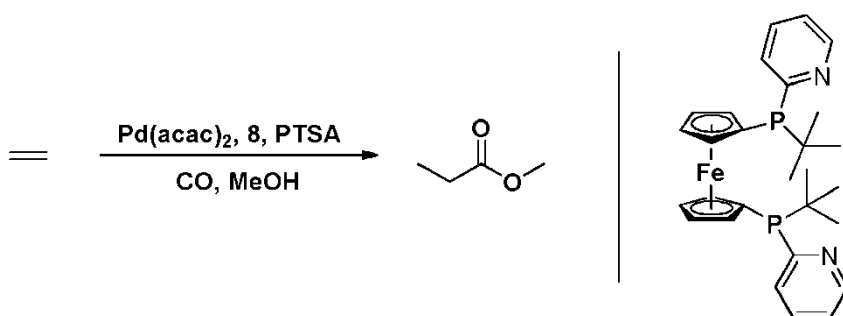


Esquema 10: alcoxycarbonilación de eteno con ligando **59**Ligando **59**:Ligando **59**, 1,1'-bis (difenilfosfino)ferroceno, se encuentra disponible comercialmente.

- 5 Se carga un autoclave de acero de 100 ml con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles) y ligando **59** (47,9 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles) y metanol (20 ml) bajo argón. Después se trasladan 1,5 g (53,6 mmoles) de etileno (3,5 de Linde AG) al autoclave. (Control de masa del autoclave). Tras el calentamiento a una temperatura de reacción de 80°C (presión aproximadamente 10 bar) se aplica presión CO (30 bar) a esta temperatura. La reacción se lleva a cabo 20 horas a esta temperatura. Después se enfría y se descomprime el autoclave a temperatura ambiente. El contenido se transfiere a un matraz Schlenk de 50 ml y se añade isooctano (patrón interno, 5,0 ml). Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de análisis por GC (rendimiento: 54 %).
- 10

Alcoxycarbonilación de eteno con diferentes alcoholes

- 15 Prescripción de trabajo general: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml del correspondiente alcohol bajo argón. Después se trasladan 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calentó a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. El consumo de gas se mide con el transductor de presión y el software Specview de Parr Instruments, y coincide con el desarrollo de rendimiento durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. El contenido se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Analítica por GC: para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35°, 10 min; 10°/min a 200°, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.
- 20



Esquema 11: alcoxycarbonilación de eteno con diferentes alcoholes

- 30 Metanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de metanol bajo argón. Después se trasladan 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora a aproximadamente 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. El consumo de gas se mide con el transductor de presión en el autoclave y el software Specview de Parr Instruments, y coincide con el desarrollo de rendimiento durante el tiempo.

- 35 Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. El contenido se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de metilo. Tiempo de

retención: 6,148 min.

5 Etanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de etanol bajo argón. Después se trasladan 1,5 g Ethen (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de etilo. Tiempo de retención: 8,896 min.

15 1-propanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de 1-propanol bajo argón. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de 1-propilo. Tiempo de retención: 13,342 min.

20 1-butanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de 1-butanol bajo argón. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de 1-butilo. Tiempo de retención: 16,043 min.

30 1-pentanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de 1-pentanol bajo argón. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de 1-pentilo. Tiempo de retención: 17,949 min.

40 1-hexanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de 1-Hexanol bajo argón. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de 1-hexilo. Tiempo de retención: 19,486 min.

50 2-propanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de 2-propanol bajo argón. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de 2-propilo. Tiempo de retención: 11,212 min.

t-butanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de t-butanol bajo argón. Después se



añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 47 % de propionato de t-butilo. Tiempo de retención: 12,625 min.

3-pentanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de 3-pentanol bajo argón. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de 3-pentilo. Tiempo de retención: 16,648 min.

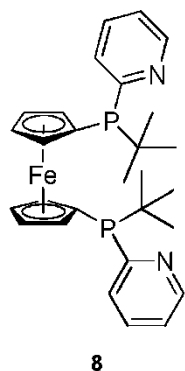
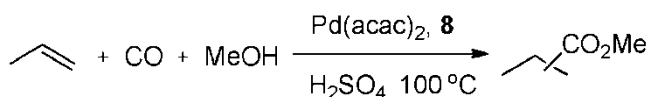
Ciclohexanol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 ml de ciclohexanol bajo argón. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 100 % de propionato de ciclohexilo. Tiempo de retención: 19,938 min.

Fenol: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (6,52 mg, 0,04 % en moles), **8** (44,3 mg, 0,16 % en moles) y PTSA (61,1 mg, 0,6 % en moles). Se añaden 20 g de fenol bajo argón. El fenol se añadió como producto sólido sin disolvente. El punto de fusión de fenol se sitúa en 40,5 °C. Por lo tanto, hubo que disolver todos los disolventes a 80°C. Después se añaden 1,5 g de eteno (53,6 mmoles) al autoclave (control de masa). Se calienta a 80°C (la presión asciende ahora aproximadamente a 10 bar). A esta temperatura se aplican a presión 30 bar de CO, y se lleva a cabo la reacción 20 h bajo agitación. Se mide el consumo de gas con el transductor de presión y el software Specview de Parr instruments, y coincide con el desarrollo de presión durante el tiempo. Se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. Se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml, se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno, y se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 46 % de propionato de fenilo. Tiempo de retención: 20,260 min.

Los resultados se representan en la Figura 3.

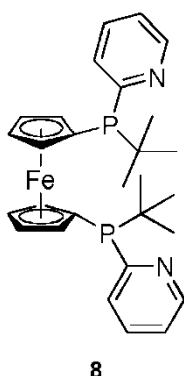
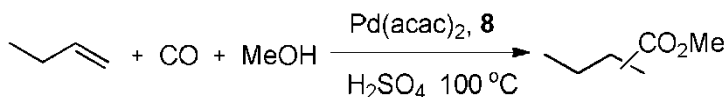
Figura 3: variación de alcoholes en la metoxicarbonilación de eteno con ligando **8** a 80°C y 30 bar de presión de CO. Como se puede observar convenientemente, en la alcoxicarbonilación no solo se puede emplear metanol, sino que también se pueden emplear asimismo una variedad de alcoholes diferentes. Los correspondientes productos se pueden obtener en rendimientos buenos a muy buenos (en parte cuantitativamente).

Reacción de **8** con propeno

Esquema 12: reacción de propeno con **8**

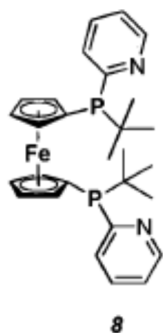
5 Se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (17,5 mg, 0,04 % en moles), **8** (119 mg, 0,16 % en moles), MeOH (15 ml) y [98 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (38 ul, 0,5 % en moles). Después se enfría el autoclave con hielo seco. Se condensó propeno (6,06 g, 144 mmoles) en otro cilindro separado (75 ml, control de masa). Esta cantidad definida se condensó a continuación en el autoclave. Después se aplican a presión 40 bar de CO a temperatura ambiente en el autoclave. La reacción se lleva a cabo 30 minutos a 100°C. Tras la reacción se enfría el autoclave y se descarga la presión. Se añaden 8,5 ml de isooctano como patrón interno a la disolución. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de análisis por GC. (Rendimiento: >99 %, *n/iso*: 77/23).

10 Reacción de 1-buteno con **8**

Esquema 13: reacción de 1-buteno con **8**

15 Se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (17,5 mg, 0,04 % en moles), **8** (119 mg, 0,16 % en moles), MeOH (15 ml) y [98 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (38 ul, 0,5 % en moles). Después se enfría el autoclave con hielo seco. Se condensa 1-buteno (8,04 g, 144 mmoles) en otro cilindro separado (75 ml, control de masa). A continuación se condensó esta cantidad definida en el autoclave. Después se aplican a presión 40 bar de CO a temperatura ambiente en el autoclave. La reacción se llevó a cabo 60 minutos a 100°C. Tras la reacción se enfría en autoclave a temperatura ambiente y se descarga la presión. Se añaden 8,5 ml de isooctano como patrón interno a la disolución.  
20 Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de análisis por GC. (Rendimiento: >99 %, *n/iso*: 80/20).



Esquema 15: reacción de refinado 1 con ligando **8**

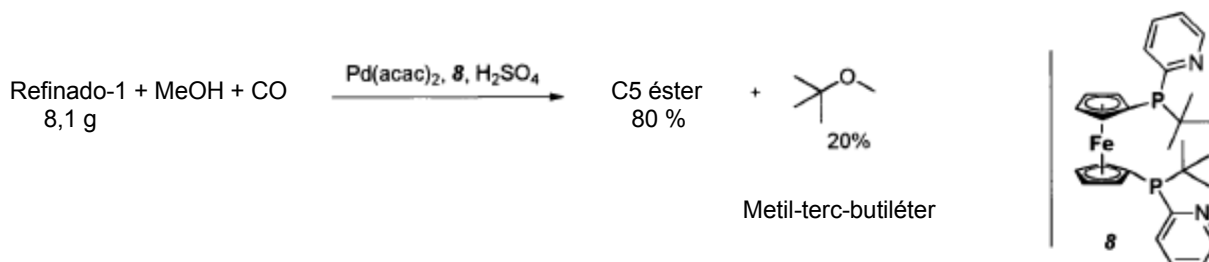
Los resultados se representan además en la Figura 5.

Figura 5: metoxicarbonilación de refinado 1 con el ligando **8** a 100°C y 60 bar de presión de CO.

- 5 Por consiguiente, se pudo mostrar que también mezclas relevantes técnicamente, como el refinado 1 en este caso, se pueden hacer reaccionar con el ligando **8** según la invención.

Refinado 1 con toma de muestras

Además se hizo reaccionar el refinado 1 con el ligando **8**.



Esquema 16: metoxicarbonilación de refinado 1

- 10 Prescripción de trabajo general. Se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (17,4 mg), **8** (118,9 mg) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70,6 mg). Después se añaden 15 ml de MeOH y 10 ml de isooctano como patrón interno. Después se enfría el autoclave con hielo seco a -78 °C. Se condensa el refinado 1 (8,1 g) en un cilindro de presión de 75 ml separado (control de masa). Ahora se condensa esta masa definida en el autoclave. Se carga el autoclave con 50 bar de CO a temperatura ambiente. Se calienta a 100°C y se agita 20 h a esta temperatura. Durante este tiempo se extraen muestras (16 piezas) del autoclave por medio de una válvula de HPLC y un capilar interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de analítica por GC. Analítica por GC: para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35°, 10 min; 10°/min a 200°, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.
- 15

Tiempo de retención para MTBE: 5,067 min

- 20 Tiempo de retención para iso-C5 éster: 12,118 min

Tiempo de retención para n-C5 éster: 13,807 min

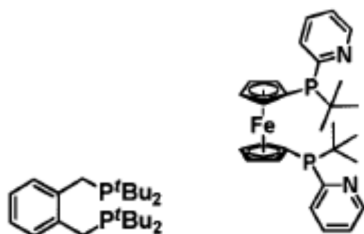
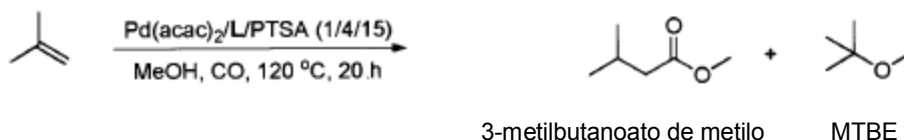
Los resultados se representan en la Figura 6.

Figura 6: metoxicarbonilación de refinado 1 a 100°C y 50 bar con ligando **8**. Al final de la reacción se presenta un 80 % de C5 éster y un 20 % de metil-terc-butiléter, respecto a la cantidad de olefinas empleada.

- 25 Por consiguiente, el ligando **8** es convenientemente apropiado para la reacción de una alimentación relevante técnicamente, el refinado 1.

La Figura 5 muestra la curva de absorción de gas para el ensayo sin toma de muestras, que ha transcurrido durante 20 horas y ha llevado a 9,7 g de C5-éster con una proporción n/iso de 37/63, así como una proporción de MTBE de 2,0 g. El ensayo llevado a cabo en la Figura 6 conduce a un 32 % de n-C5-éster y un 48 % de iso-C5-éster. Esto corresponde a una proporción n/iso de 33/67. La proporción másica de metil-terc-butiléter se sitúa en un 20 %. De la Figura 5 resulta una proporción másica de un 17 %. Por lo tanto, ambos ensayos proporcionan resultados similares. De la Figura 5 se puede identificar que la reacción esencial ha concluido ya aproximadamente después de 1 hora. También esto coincide con el ensayo con toma de muestras en la Figura 6.

Metoxicarbonilación de isobuteno con ligando 3 y 8



Ligando 3

Ligando 8

#### 10 Esquema 17: metoxicarbonilación de isobuteno con ligando 3 y 8

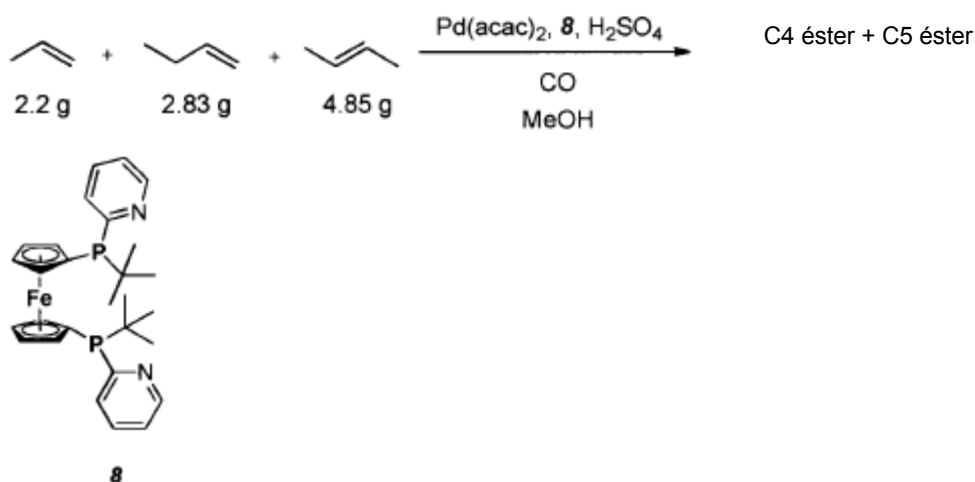
Ligando 3 (ejemplo comparativo): se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (4,9 mg), DTBPMB (25,3 mg), PTSA (45,6 mg) y MeOH (20 ml). A continuación se enfría el autoclave con hielo seco. En un depósito de presión separado se condensan 2,5 g de isobuteno (control de masa). Esta masa definida se condensa en el autoclave. Después se carga el autoclave con 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo 20 horas a 120°C. A continuación se enfría a temperatura ambiente y se descomprime el autoclave, se traslada el contenido a un matraz Schlenk de 50 ml y se añade isooctano (5 ml como patrón interno). Se efectúa un análisis por GC. (Análisis por GC (50 % de rendimiento en 3-metilbutanoato de metilo, 37 % de rendimiento en MTBE).

Ligando 8: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con Pd (acac)<sub>2</sub> (4,9 mg), **8** (33,1 mg), PTSA (45,6 mg) y MeOH (20 ml). A continuación se enfría el autoclave con hielo seco. En un depósito de presión separado se condensan 2,5 g de isobuteno (control de masa). Esta masa definida se condensa en el autoclave. Después se carga el autoclave con 40 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se lleva a cabo 20 horas a 120°C. A continuación se enfría a temperatura ambiente y se descomprime el autoclave, se traslada el contenido a un matraz Schlenk de 50 ml y se añade isooctano (5 ml como patrón interno). Se efectúa un análisis por GC. (99 % de rendimiento en 3-metilbutanoato de metilo).

#### 25 Análisis de una mezcla de propeno, 1-buteno y 2-buteno

Además se analizaron también mezclas de eductos, es decir, mezclas que contienen diversos compuestos insaturados.

Prescripción: Se cargó un autoclave de acero de 100 ml bajo atmósfera de argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (17,4 mg), **8** (118,9 mg) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70,6 mg). Se añadió metanol (15 ml) bajo atmósfera de Ar. Se enfrió el autoclave con hielo seco. Después se condensaron 2,83 g, 4,85 mg de 2-buteno y propeno (2,2 g) en tres cilindros separados (75 ml, control de masa), y se condensaron estas cantidades definidas de sustrato gaseoso en el autoclave refrigerado. Después se cargó el autoclave con 60 bar de CO a temperatura ambiente. La reacción se llevó a cabo 20 h a 100°C. Después se trasladó el contenido a un matraz Schlenk de 50 ml y se añadió isooctano como patrón interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de análisis por GC. (Rendimiento: 100 %, C4-éster: n/iso 79/21, C5-éster: n/iso: 75/25).



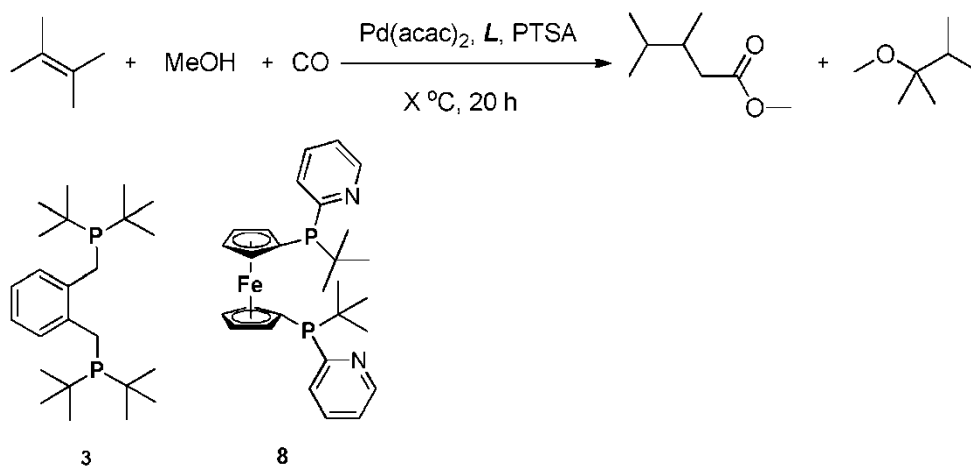
Esquema 18: mezcla de propeno, 1-buteno y 2-buteno en la metoxycarbonilación con ligando **8**

Los resultados se representan en la Figura 7.

Figura 7: metoxycarbonilación de una mezcla de propeno, 1-buteno y 2-buteno a 100°C y 60 bar con el ligando **8**.

5 Como se puede extraer de la Figura 7, con la mezcla de propeno, 1-buteno y 2-buteno se obtiene un rendimiento casi completo en los productos de metoxycarbonilación después de 1 hora de tiempo de reacción.

Reacción de tetrametiletileno con diversos ligandos a diferentes temperaturas



Esquema 19: reacción de tetrametiletileno con diversos ligandos a diversas temperaturas

10 a) Temperatura de reacción: 100°C

15 **3** (Ejemplo comparativo): se cargó un matraz Schlenk de 25 ml con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (4,87 mg, 0,1 % en moles), ácido p-toluenosulfónico (PTSA) (24,32 mg, 0,8 % en moles) y MeOH (8 ml). Se cargó un frasco de 4 ml con **3** (6,3 mg, 0,4 % en moles) y se añadió una varilla agitadora magnética. Después se inyectaron con una jeringa 2 ml de la disolución clara amarilla y tetrametiletileno (478 µl, 4 mmoles). Se colocó el frasco en un portamuestras, que se introdujo a su vez en un autoclave Parr de 300 ml. Tras lavado triple del autoclave con nitrógeno se ajustó la presión de CO a 40 bar. La reacción transcurrió 20 horas a 100°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (200 µl) como patrón de GC interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de GC. (Conversión: 40 %, rendimiento nulo en productos estéricos; rendimiento en productos etéricos 38 %).

**8:** se cargó un matraz Schlenk de 25 ml con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (4,87 mg, 0,1 % en moles), ácido p-toluenosulfónico (PTSA) (24,32 mg, 0,8 % en moles) y MeOH (8 ml). Se cargó un frasco de 4 ml con **8** (8,3 mg, 0,4 % en moles) y se añadió una varilla agitadora magnética. Después se inyectaron con una jeringa 2 ml de la disolución clara amarilla y tetrametiletileno (478 µl, 4 mmoles). Se colocó el frasco en un portamuestras, que se introdujo a su vez en un autoclave Parr de 300 ml. Tras lavado triple del autoclave con nitrógeno se ajustó la presión de CO a 40 bar. La reacción transcurrió 20 horas a 100°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (200 µl) como patrón de GC interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de GC. (Conversión: 65 %, Productos etéricos: 37 %, rendimiento en productos etéricos 27 %).

10 b) Temperatura de reacción: 120°C

**3** (Ejemplo comparativo): se cargó un matraz Schlenk de 25 ml con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (4,87 mg, 0,1 % en moles), ácido p-toluenosulfónico (PTSA) (24,32 mg, 0,8 % en moles) y MeOH (8 ml). Se cargó un frasco de 4 ml con **3** (6,3 mg, 0,4 % en moles) y se añadió una varilla agitadora magnética. Después se inyectaron con una jeringa 2 ml de la disolución clara amarilla y tetrametiletileno (478 µl, 4 mmoles). Se colocó el frasco en un portamuestras, que se introdujo a su vez en un autoclave Parr de 300 ml. Tras lavado triple del autoclave con nitrógeno se ajustó la presión de CO a 40 bar. La reacción transcurrió 20 horas a 120°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (200 µl) como patrón de GC interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de GC. (Conversión: 54 %, rendimiento nulo en productos etéricos; rendimiento en productos etéricos 52 %).

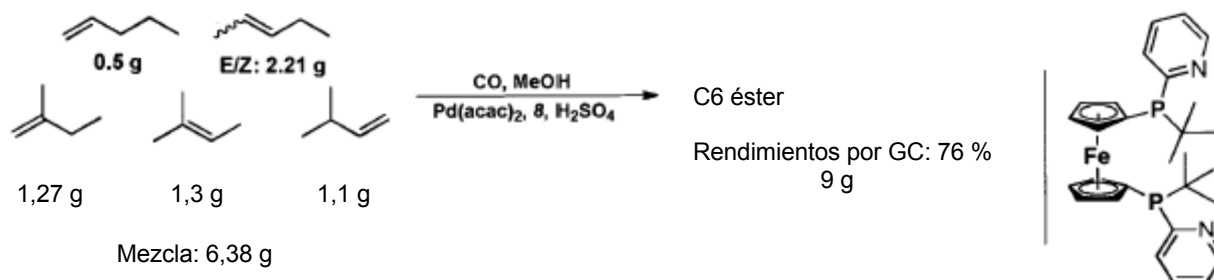
20 **8:** se cargó un matraz Schlenk de 25 ml con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (4,87 mg, 0,1 % en moles), ácido p-toluenosulfónico (PTSA) (24,32 mg, 0,8 % en moles) y MeOH (8 ml). Se cargó un frasco de 4 ml con **8** (8,3 mg, 0,4 % en moles) y se añadió una varilla agitadora magnética. Después se inyectaron con una jeringa 2 ml de la disolución clara amarilla y tetrametiletileno (478 µl, 4 mmoles). Se colocó el frasco en un portamuestras, que se introdujo a su vez en un autoclave Parr de 300 ml. Tras lavado triple del autoclave con nitrógeno se ajustó la presión de CO a 40 bar. La reacción transcurrió 20 horas a 120°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (200 µl) como patrón de GC interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de GC. (Conversión: 90 %, Productos etéricos: 60 %, rendimiento en productos etéricos 28 %).

#### Metoxicarbonilación de C5 olefinas

30 Prescripción de trabajo: Se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (10,95 mg, 0,04 % en moles), **8** (74,31 mg, 0,16 % en moles) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (44,1 mg, 0,5 % en moles). A continuación se añaden 10 ml de MeOH, 1-penteno (0,5 g), 2-penteno (2,21 g), 2-metil-1-buteno (1,27 g) y 2-metil-2-buteno (1,3 g) bajo argón. Después se enfría el autoclave a -78°C por medio de hielo seco. Se condensan 1,1 g de 3-metil-1-buteno (1,1 g) en un depósito de presión separado (control de masa) y se condensa esta cantidad definida en el autoclave. A continuación se carga el autoclave con 50 bar de CO a temperatura ambiente. Bajo agitación se lleva a cabo la reacción 20 h a 100°C. Después se enfría el autoclave a temperatura ambiente y se descarga lentamente la presión residual. El contenido se traslada a un matraz Schlenk de 50 ml y se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno. Se determina el rendimiento por medio de analítica por GC. Al final de la reacción, éste asciende a un 76 % de C6 ésteres metílicos.

40 Analítica por GC: para el análisis por GC se emplea un cromatógrafo de la firma Agilent GC Agilent 7890A con una columna HP de 30 m. Perfil de temperaturas: 35°, 10 min; 10°/min a 200°, 16,5 min; el volumen de inyección asciende a 1 µl con un split von 50:1.

Tiempos de retención para los C6 ésteres metílicos y sus isómeros : 14,547-16,362 min (pico principal:16,362 min)

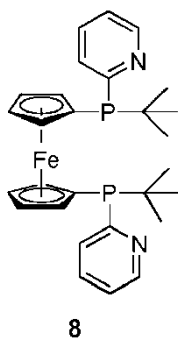


Esquema 20: mezclas de diversas C5-olefinas en la metoxicarbonilación

Los resultados se representan en la Figura 8.

Figura 8: metoxicarbonilación de una mezcla de C5-olefinas a 100°C y 50 bar de presión de CO con el ligando **8**. Como se puede observar claramente, los correspondientes C6-ésteres se obtienen como mezcla en buenos rendimientos (claramente > 50 %).

##### 5 Reacción de di-n-buteno con el ligando 8



Además se llevó a cabo un ensayo con presión constante y medición del consumo de gas con **8** a 20 bar de presión total.

- 10 Ejemplo experimental: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (5,85 mg, 0,04 % en moles), y el correspondiente ligando **8** (39,6 mg, 0,16 % en moles) y ácido p-toluenosulfónico (PTSA 54,7 mg, 0,6 % en moles). A continuación se añaden MeOH (30 ml) y di-n-buteno (7,54 ml, 48 mmoles). El autoclave se calienta a 120°C y a continuación se aplica a presión CO hasta una presión total de 20 bar. Esta presión se mantiene constante a 20 bar mediante adición con dosificación de CO a partir de un depósito de reserva de presión. Se lleva a cabo la reacción 20 horas y se mide el consumo de gas en el depósito de reserva de presión. A continuación se enfría el autoclave y se descarga la presión lentamente. El contenido del autoclave se traslada a un matraz Schlenk y se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno. Se determina el rendimiento por medio de análisis por GC (86 % de rendimiento, n:iso = 75:25).

Los resultados se representan en la Figura 9.

##### 20 Figura 9: metoxicarbonilación de di-n-buteno con ligando **8** a 120°C y 20 bar con presión de CO constante

Ya después de 5 horas se obtiene un rendimiento en isononatoato de metilo (MINO) de más de un 80 % con el ligando **8**; el rendimiento y la proporción n:iso después de 20 horas corresponden al ensayo con ligando **8** a 120°C y 40 bar, bajo presión de CO estacionaria (véase anteriormente). Por consiguiente, durante la reacción es aplicable una presión de CO de 20 bares menor sin pérdida de rendimiento y selectividad.

##### 25 Metoxicarbonilación de di-n-buteno con ligandos 3 y 8

Para tener una buena comparación de ligandos en la metoxicarbonilación de di-n-buteno se llevaron a cabo experimentos con mediciones de consumo de gas.



Esquema 21: análisis de diversos ligandos en la metoxicarbonilación de di-n-buteno

- 30 **3** (Ejemplo comparativo): se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (5,85 mg, 0,04 % en moles), **3** (30,3 mg, 0,16 % en moles). A continuación se añaden MeOH (30 ml) y di-n-buteno (7,54 ml, 48 mmoles) y PTSA (54,7 mg, 0,6 % en moles). Se carga el autoclave a temperatura ambiente con 40 bar de CO de pureza 4,7, y se lleva a cabo la reacción 20 horas a 120°C. A continuación se enfría el autoclave y se descarga la presión lentamente. El contenido del autoclave se traslada a un matraz Schlenk. Se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno y se determinan rendimiento y selectividad por medio de análisis por GC (60 % de rendimiento en MINO, n:iso: 93/7).

35



5 **8**: Se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (5,85 mg, 0,04 % en moles), **8** (39,6 mg, 0,16 % en moles). A continuación se añaden MeOH (30 ml) y di-n-buteno (7,54 ml, 48 mmoles) y PTSA (54,7 mg, 0,6 % en moles). Se carga el autoclave a temperatura ambiente con 40 bar de CO de pureza 4,7, y se lleva a cabo la reacción 20 horas a 120°C. A continuación se enfría el autoclave y se descarga la presión lentamente. El contenido del autoclave se traslada a un matraz Schlenk. Se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno y se determinan rendimiento y selectividad por medio de análisis por GC (86 % de rendimiento en MINO, *n/iso*: 75/25).

La Figura 10 muestra las curvas de consumo de gas (o bien la progresión rendimiento tiempo) de los sistemas analizados.

Figura 10: metoxicarbonilación de di-n-buteno con **3** y **8** a 120 °C y 40 bar de CO.

10 De las mediciones de consumo de gas y los ejemplos experimentales se desprende claramente que **8** es más rápido que **3**. A pesar de que la *n*-selectividad, con un 75 %, es menor que en las reacciones con **3** como ligando, se debe dar preferencia al ligando **8** respecto a una posible realización técnica y al máximo rendimiento espacio-tiempo posible.

15 Además se llevó a cabo un ensayo con presión constante y medición de consumo de gas con **8** a 20 bar de presión total.

20 Ejemplo experimental: se carga un autoclave de acero de 100 ml bajo argón con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (5,85 mg, 0,04 % en moles), y el correspondiente ligando **8** (39,6 mg, 0,16 % en moles) y ácido *p*-toluenosulfónico (PTSA 54,7 mg, 0,6 % en moles). A continuación se añaden MeOH (30 ml) y di-n-buteno (7,54 ml, 48 mmoles). Se calienta el autoclave a 120°C, y a continuación se aplica a presión CO hasta una presión total de 20 bar. Esta presión se mantiene constante a 20 bar mediante adición con dosificación de CO a partir de un depósito de reserva de presión. La reacción se lleva a cabo una hora, y se mide el consumo de gas en el depósito de reserva de presión. A continuación se enfría el autoclave y se descarga la presión lentamente. El contenido del autoclave se traslada a un matraz Schlenk y se añaden 5 ml de isooctano como patrón interno. Se determina el rendimiento por medio de análisis por GC (86 % de rendimiento, *n:iso* = 75:25).

25 Los resultados se representan en la Figura 11.

Figura 11: curva de rendimiento para la metoxicarbonilación de di-n-buteno con **8** como ligando a 20 bar de presión constante y 120°C.

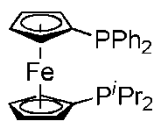
30 Se muestra el mismo rendimiento que en el caso del experimento a 40 bar de CO no constante. Esto significa que la metoxicarbonilación de di-n-buteno con **8** como ligando es independiente de la presión de CO en un cierto intervalo de presión de CO, y técnicamente son realizables presiones menores, técnicamente convenientes, de menos de 20 bar.

Reacción de di-n-buteno con otros ligandos (ensayos comparativos en autoclave de 12 compartimentos)

La reacción de di-n-buteno con ayuda de diversos ligandos se efectuó según la siguiente prescripción:

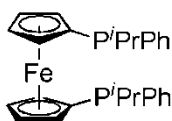
35 Prescripción: se cargó un matraz Schlenk con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (3,9 mg, 0,04 % en moles), MeSO<sub>3</sub>H (ácido metanosulfónico) (13  $\mu$ l, 0,6 % en moles) y MeOH (20 ml). Se cargó un frasco de 4 ml con ligando X (0,16 % en moles) y se añadió una varilla agitadora magnética. Después se inyectaron con una jeringa 1,25 ml de disolución de partida clara amarilla y di-n-buteno (315  $\mu$ l, 2 mmoles). Se colocó el frasco en un portamuestras, que se introdujo a su vez en un autoclave Parr de 600 ml bajo atmósfera de Argón. Tras lavado triple del autoclave con nitrógeno se ajustó la presión de CO a 40 bar. La reacción transcurrió 20 horas a 120°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano como patrón de GC  
40 interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de GC.

Los resultados se recogen en el siguiente esquema 22:



12% (78/22)

**10**



22% (80/20)

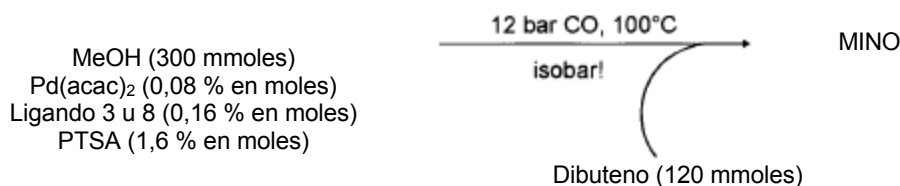
**19**

Esquema 22: resultados de catálisis con una selección de ligandos ferrocenilo

Determinación del rendimiento espacio-tiempo RZA

- 5 Se entiende por el rendimiento espacio-tiempo (RZA) el rendimiento de producto específico (cantidad de producto formada en un reactor) de un recipiente de reacción (reactor) por espacio y tiempo, a modo de ejemplo t (toneladas) de producto por metro cúbico y tiempo o kg por litro y segundo.

- 10 Prescripción: en un matraz Schlenk calentado se disponen respectivamente un 1,6 % en moles de PTSA (180 mg), un 0,04 % en moles de Pd (acac)<sub>2</sub> (7,5 mg) y un 0,16 % en moles de ligando **3** u **8**. Después se añaden 6,26 ml (150 mmoles) de metanol (tec.) y 9,39 ml (60 mmoles) de di-n-buteno, y se trasladan a un autoclave de 100 ml. El autoclave se lava entonces 2 veces con 10 bar de CO, se carga con 6 bar de CO, y se calienta a 100°C. Después se carga el autoclave con 12 bar de CO por medio de una bureta de gas, y se agita 20 h a 100°C bajo presión de CO constante (12 bar). Una vez concluida la reacción se añade isooctano (patrón interno) y 10 ml de EtOAc. Se analiza la fase orgánica por GC.



- 15 MINO: isononanoato de metilo

Esquema 23: síntesis de MINO

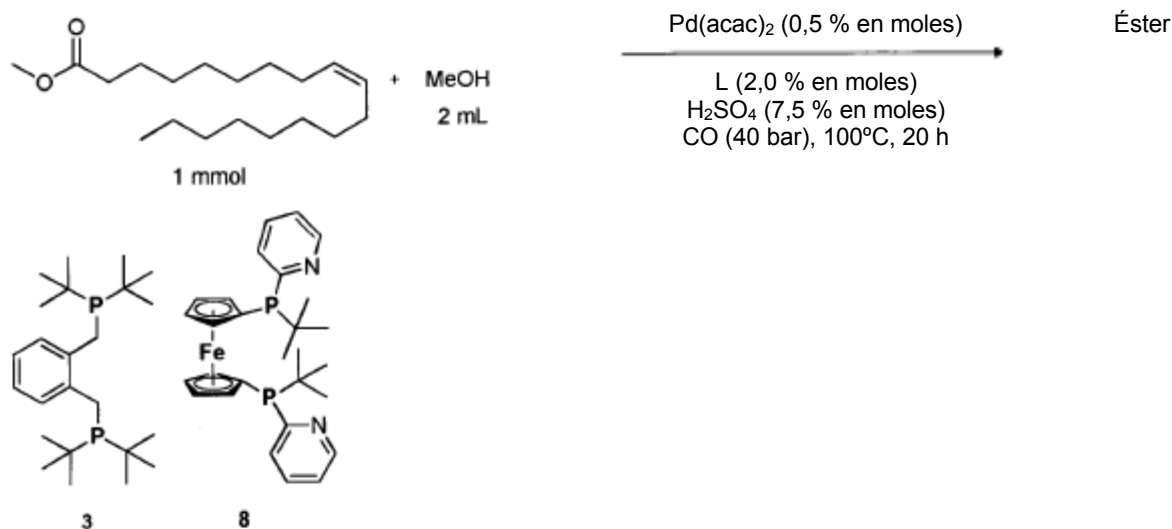
Los resultados se representan en la Figura 12.

Figura 12: curvas de consumo de gas de reacciones con **3** y **8**.

C-18-olefinas

- 20 Oleato de metilo (Alfa Aesar, H311358, LOT:10164632)

Reacción de oleato de metilo con los ligandos **3** y **8**

Esquema 24: reacción de oleato de metilo con los ligandos **3** y **8**

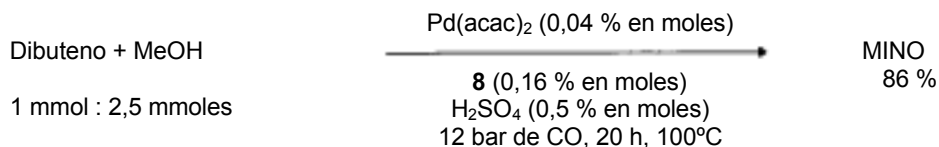
**3** (Ejemplo comparativo): se cargó un matraz Schlenk de 25 ml con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (4,57 mg, 0,05 % en moles), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (22,05 mg, 7,5 % en moles) y MeOH (6 ml). Se cargó un frasco de 4 ml con **3** (7,9 mg, 2,0 % en moles) y se añadió una varilla agitadora magnética. Después se inyectaron con una jeringa 2 ml de la disolución clara amarilla y oleato de metilo (339 µl, 1 mmol). Se colocó el frasco en un portamuestras, que se introdujo a su vez en un autoclave Parr de 300 ml. Tras lavado triple del autoclave con nitrógeno se ajustó la presión de CO a 40 bar. La reacción transcurrió 20 horas a 100°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (100 µl) como patrón de GC interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de GC. Rendimiento en éster lineal: 54 %, sin ésteres ramificados.

**8**: se cargó un matraz Schlenk de 25 ml con [Pd (acac)<sub>2</sub>] (4,57 mg, 0,05 % en moles), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (22,05 mg, 7,5 % en moles) y MeOH (6 ml). Se cargó un frasco de 4 ml con **8** (10,3 mg, 2,0 % en moles) y se añadió una varilla agitadora magnética. Después se inyectaron con una jeringa 2 ml de disolución clara amarilla y oleato de metilo (339 µl, 1 mmol). Se colocó el frasco en un portamuestras, que se introdujo a su vez en un autoclave Parr de 300 ml. Tras lavado triple del autoclave con nitrógeno se ajustó la presión de CO a 40 bar. La reacción transcurrió 20 horas a 100°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (100 µl) como patrón de GC interno. Se determinaron rendimiento y selectividad por medio de GC. Rendimiento en éster lineal: 98 %, sin ésteres ramificados.

Por medio de los resultados se evidencia que el ligando **8** según la invención es más apropiado para la reacción de oleato de metilo que el ligando **3** del estado de la técnica.

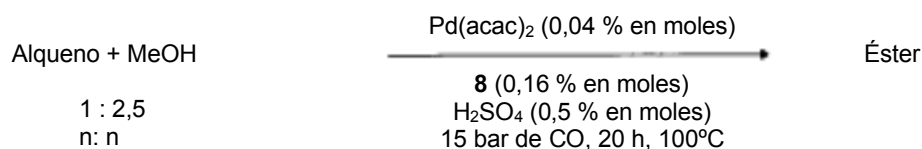
## 20 Reacción de diversas olefinas bajo condiciones optimizadas

Las condiciones de metoxycarbonilación de di-n-buteno se optimizaron como sigue:



Esquema 25: condiciones optimizadas

Se aplicaron las condiciones optimizadas a una serie de alquenos (Tabla 1).



Esquema 26: condiciones optimizadas con diversos eductos

5 Prescripción: en viales de vidrio calentados se disponen respectivamente 1 mg (0,04 % en moles) de Pd (acac)<sub>2</sub> y 7,2 mg (0,16 % en moles) de ligando **8**, y se mezclan respectivamente con 812 µl (20 mmoles) de metanol (tecn.) y 8 mmoles de alqueno. Después se añaden respectivamente 2 µl (0,5 % en moles) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (al 98 %) (100 µl de una disolución de ácido sulfúrico en metanol contienen 2 µl de ácido sulfúrico). Las reacciones se lavan 2 veces con 10 bar de CO en el autoclave, se cargan con 15 bar de CO y se agitan 20 h a 100°C. Una vez concluida la reacción se añaden isooctano (patrón interno) y 1 ml de EtOAc en cada caso. Se analiza la fase orgánica por GC.

Los resultados se reúnen en la Tabla 1.

10 Tabla 1: análisis de sustrato con diversos alquenos

Alqueno	Alqueno [ %]	Éster [ %]	n-selectividad [ %]
Di-n-buteno	16	82	79
1-octeno	0	100	72
1-deceno	0	100	72
1-hexeno	0	100	78
2-octeno	2	98	72
Limoneno	27	14	-
Vinilciclohexeno	13	52	95
1,7-octadieno	27	26	65
10-undecanoato de metilo	13	86	75
Oleato de metilo	23	75	No atribuible
3-pentenoato de metilo	23	74	82

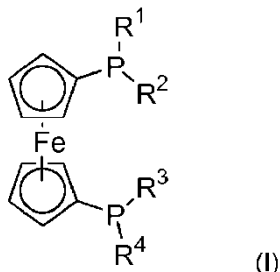
La n-selectividad en la Tabla 1 se define como la proporción de metoxicarbonilación terminal respecto al rendimiento total de productos de metoxicarbonilación

15 Se muestra que las olefinas lineales terminales, como 1-octeno, 1-deceno, 1-hexeno, así como 2-octeno, proporcionan rendimientos de éster cuantitativos. Asimismo, proporcionan buenos rendimientos 3-pentenoato de metilo, oleato de metilo y undecenoato de metilo. En el caso de vinilciclohexenos se monometoxicarbonila en un 52 % y también se metoxicarbonila parcialmente el doble enlace interno (35 %). Octadieno se metoxicarbonila de manera sencilla en un 55 % y doblemente en un 26 %.

5 Los experimentos descritos muestran que los compuestos según la invención son apropiados como ligandos catalizadores para la alcoxicarbonilación de una pluralidad de compuestos con insaturación etilénica. Con los compuestos según la invención se obtienen en especial mejores rendimientos que con los ligandos fosfina bidentados conocidos por el estado de la técnica, como 1,2-bis(di-terc-butilfosfinometil)benceno (DTBPMB, ligando **3**), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (ligando **59**), 1-(difenilfosfino)-1'-(diisopropilfosfino)ferroceno (ligando **10**) y 1,1'-bis(isopropilfenilfosfino)ferroceno (ligando **19**). Por lo demás, los compuestos según la invención posibilitan también la alcoxicarbonilación de olefinas significativas técnicamente, de cadena larga, como di-n-buteno y 2-octeno, así como de mezclas de olefinas, como el refinado 1 descrito.

## REIVINDICACIONES

1.- Compuesto según la fórmula (I)



5

seleccionándose  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , en cada caso de modo independiente entre sí, a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo;

representando al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo;

10 y

pudiendo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , si éstos representan  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo o  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo, estar sustituidos, en cada caso independientemente entre sí, con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de

15  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-O-(C_1-C_{12})$ -alquil- $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-O-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-S-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-S-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-COO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-COO-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CONH-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-CO-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-CO-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-N-[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$ ,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo- $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo- $O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo- $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo- $O-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NH_2$ , halógeno.

20 2.- Compuesto según la reivindicación 1, representando dos de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  para un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo.

3.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 2, representando los restos  $R^1$  y  $R^3$  respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo.

25 4.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, representando los restos  $R^1$  y  $R^3$  respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo;

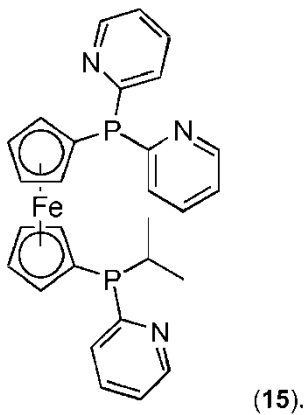
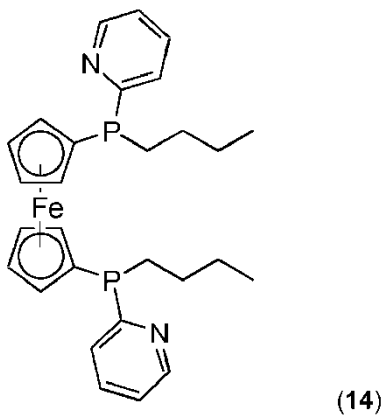
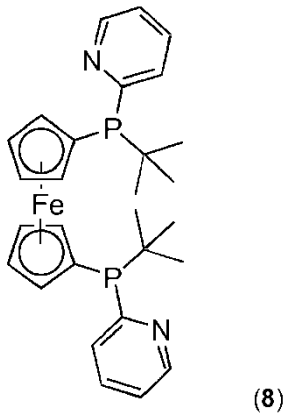
$R^2$   $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo, o seleccionándose a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo; y seleccionándose  $R^4$  a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo.

30 5.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, representando los restos  $R^1$  y  $R^3$  respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo; y seleccionándose  $R^2$  y  $R^4$  a partir de  $-(C_1-C_{12})$ -alquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo,  $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo,  $-(C_6-C_{20})$ -arilo.

6.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, representando los restos  $R^1$  y  $R^3$  respectivamente un resto  $-(C_6-C_{20})$ -heteroarilo con al menos seis átomos de anillo; y representando  $R^2$  y  $R^4$   $-(C_1-C_{12})$ -alquilo.

35 7.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, seleccionándose  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , si éstos representan un resto heteroarilo, de modo independiente entre sí, a partir de piridilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazinilo, benzofuranilo, indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, quinolilo, isoquinolilo.

8.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, según una de las fórmulas (8), (14) y (15)



5

9.- Complejo que comprende Pd y un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8.

10.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- a) disposición de un compuesto con insaturación etilénica;
- 10 b) adición de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8 y de un compuesto que comprende Pd; o adición de un complejo según la reivindicación 9;
- c) adición de un alcohol;
- d) alimentación de CO;

e) calentamiento de la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar el compuesto con insaturación etilénica para dar un éster.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, seleccionándose el compuesto con insaturación etilénica a partir de eteno, propeno, 1-buteno, *cis*- y/o *trans*-2-buteno, iso-buteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, *cis*- y/o *trans*-2-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, hexeno, tetrametiletileno, hepteno, 1-octeno, 2-octeno, di-n-buteno, o mezclas de los mismos.

10 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 11, seleccionándose el compuesto que comprende Pd a partir de dicloruro de paladio, acetilacetato de paladio (II), acetato de paladio (II), dicloro(1,5-ciclooctadien)paladio (II), bis(dibencilidenacetona)paladio, bis(acetonitril)dicloropaladio (II), dicloruro de paladio(cinamilo), en el paso de procedimiento b).

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, seleccionándose el alcohol a partir de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, *terc*-butanol, 3-pentanol, ciclohexanol, fenol, o mezclas de los mismos en el paso de procedimiento c).

15 14.- Empleo de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8 o de un complejo según la reivindicación 9 para la catálisis de una reacción de alcoxicarbonilación.



Fig. 1

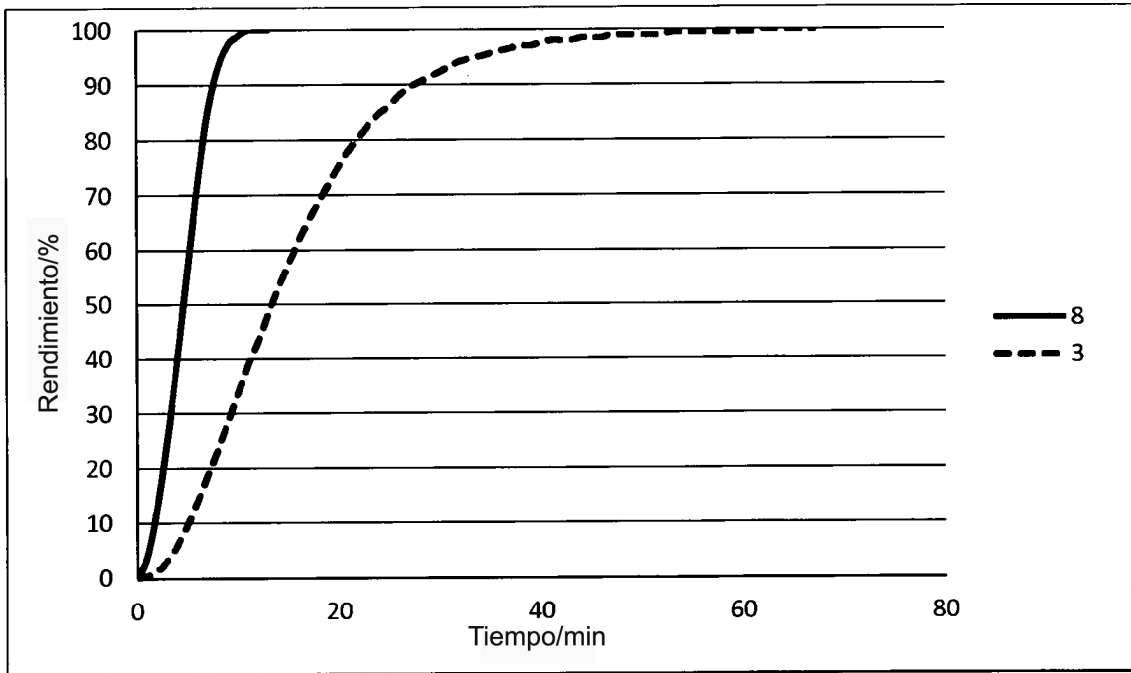


Fig. 2

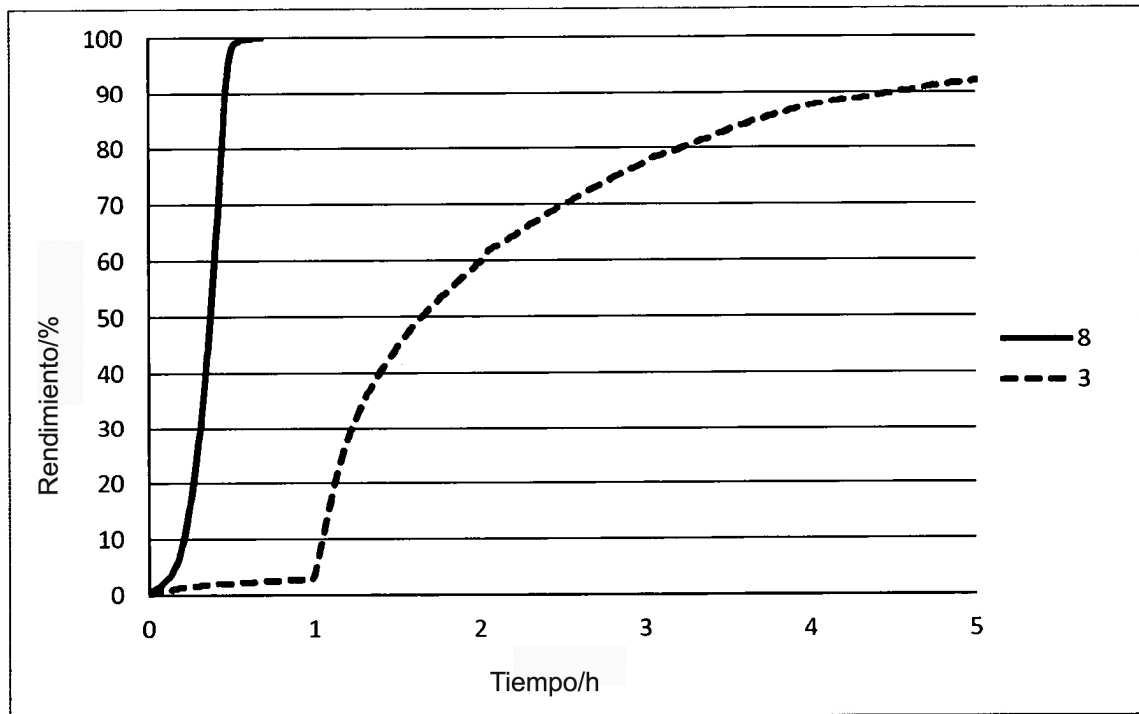


Fig. 3

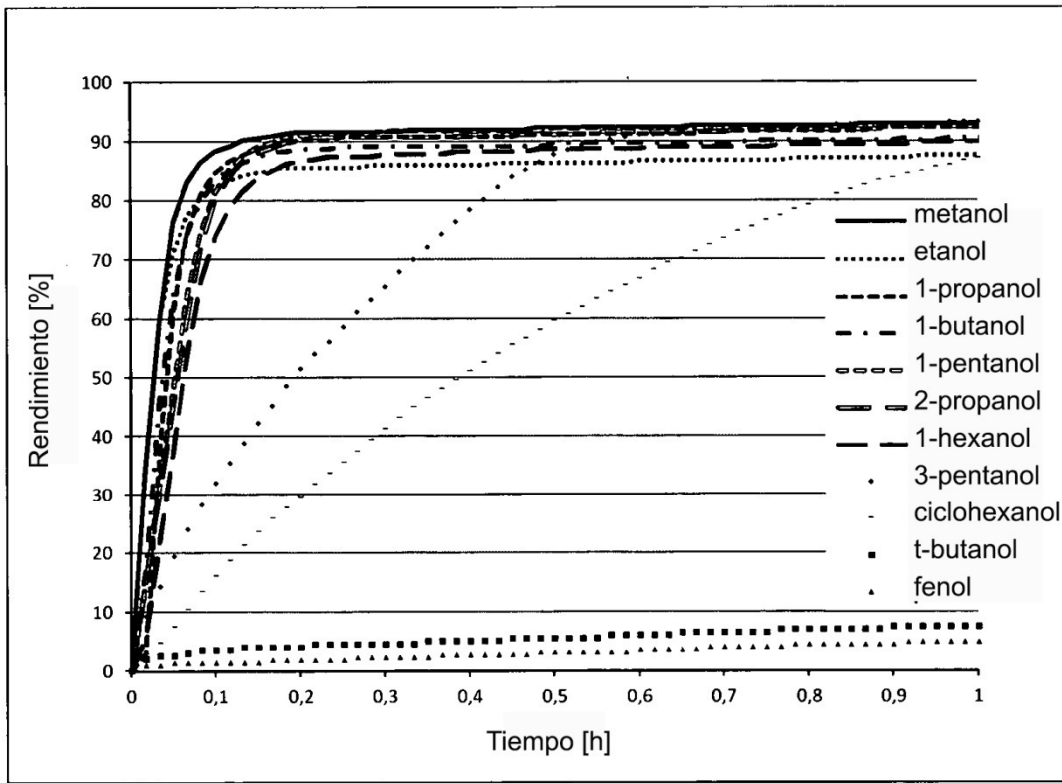


Fig. 4

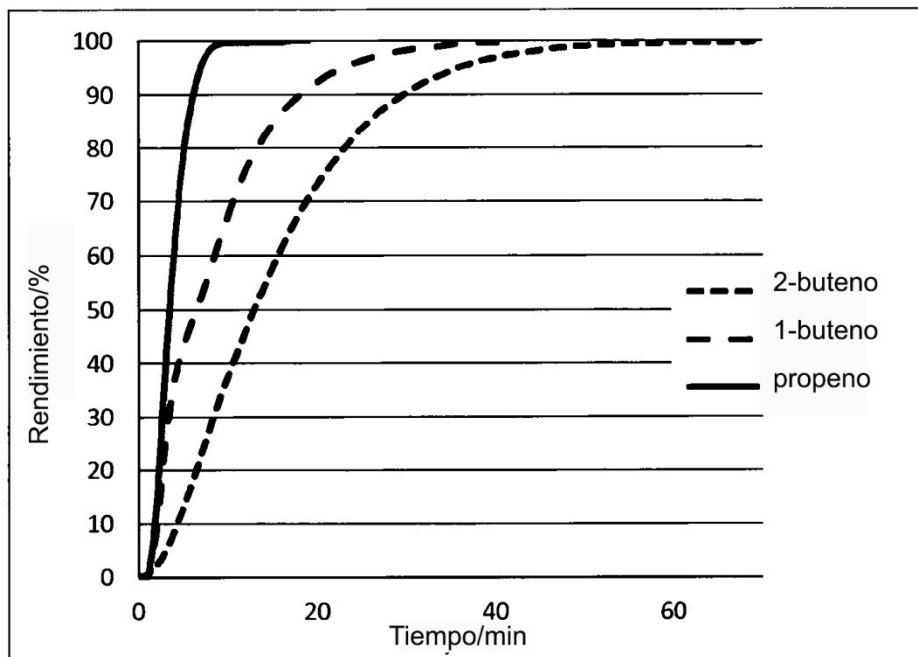


Fig. 5

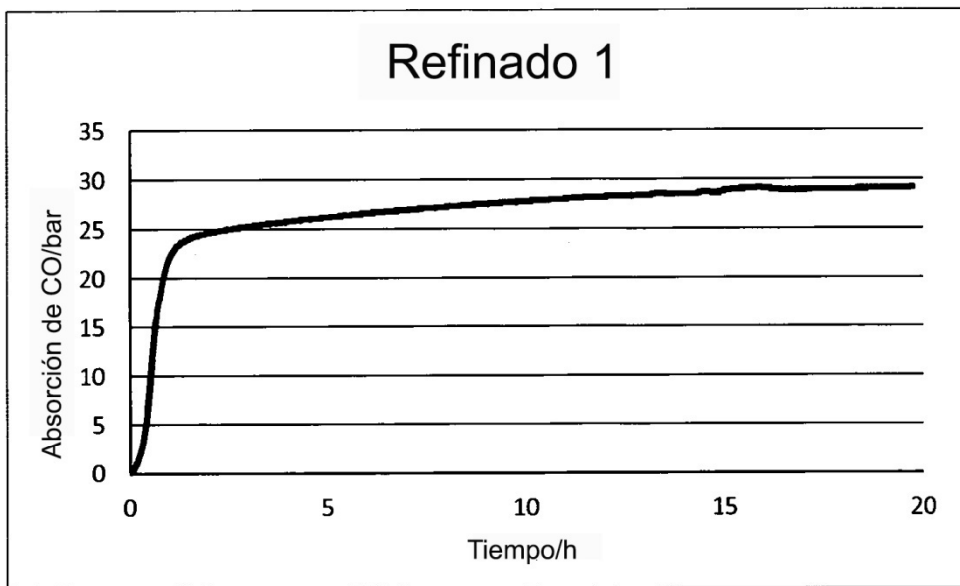


Fig. 6

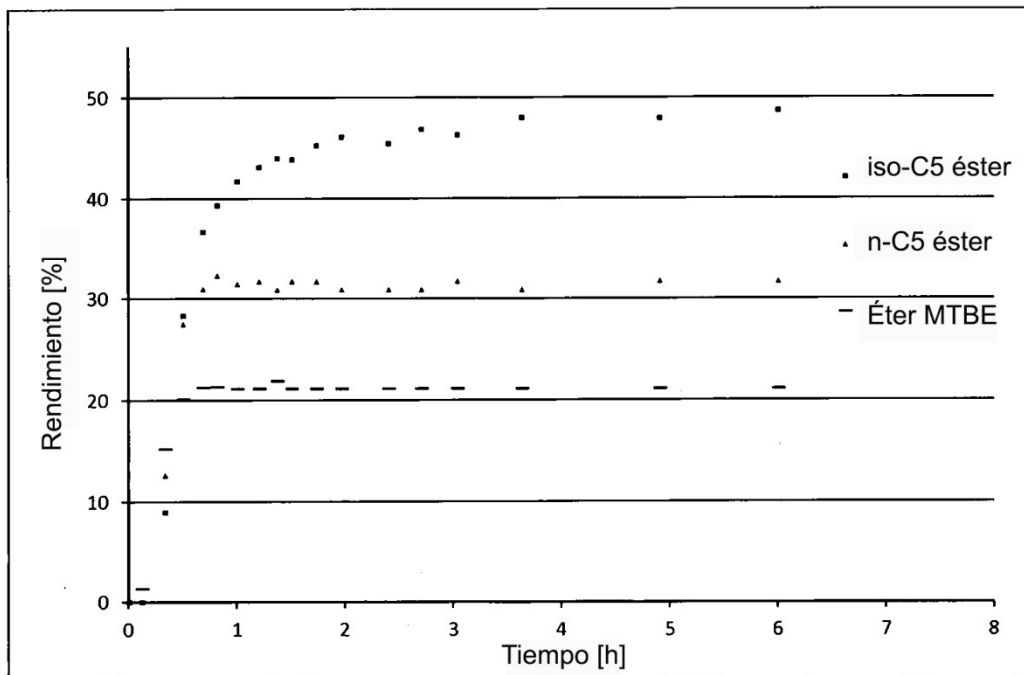


Fig. 7

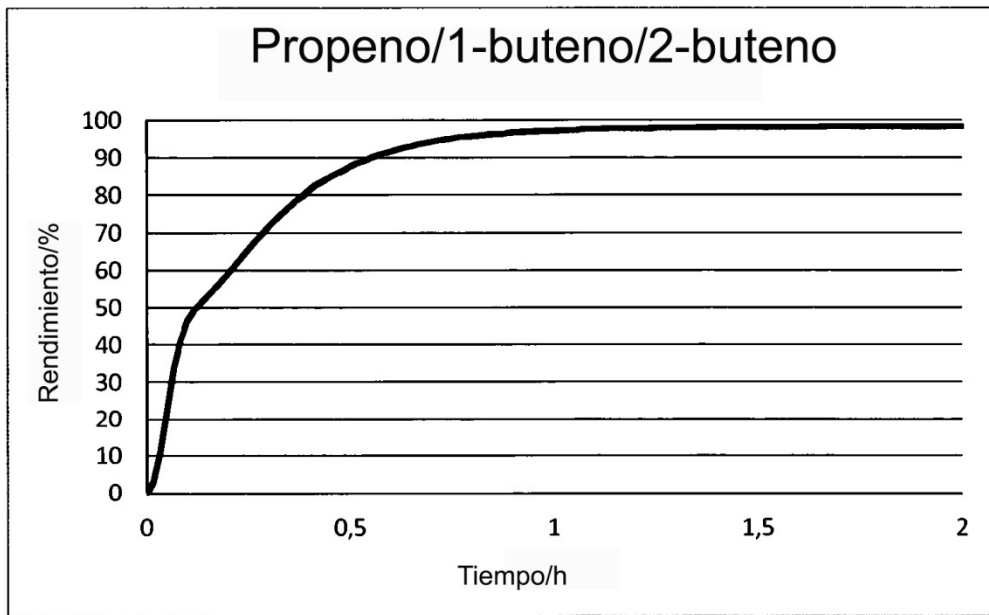


Fig. 8

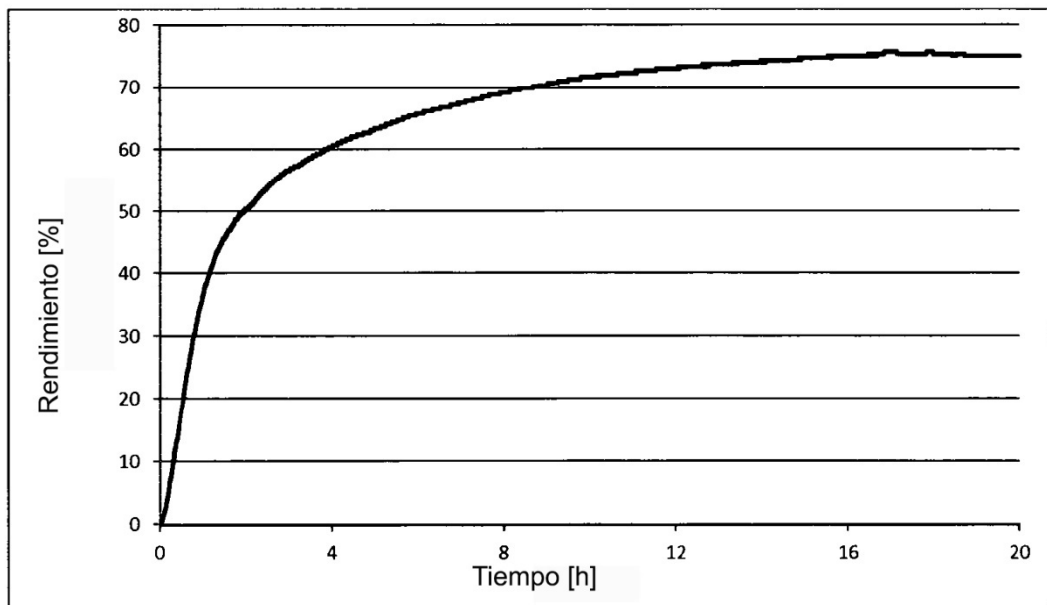


Fig. 9

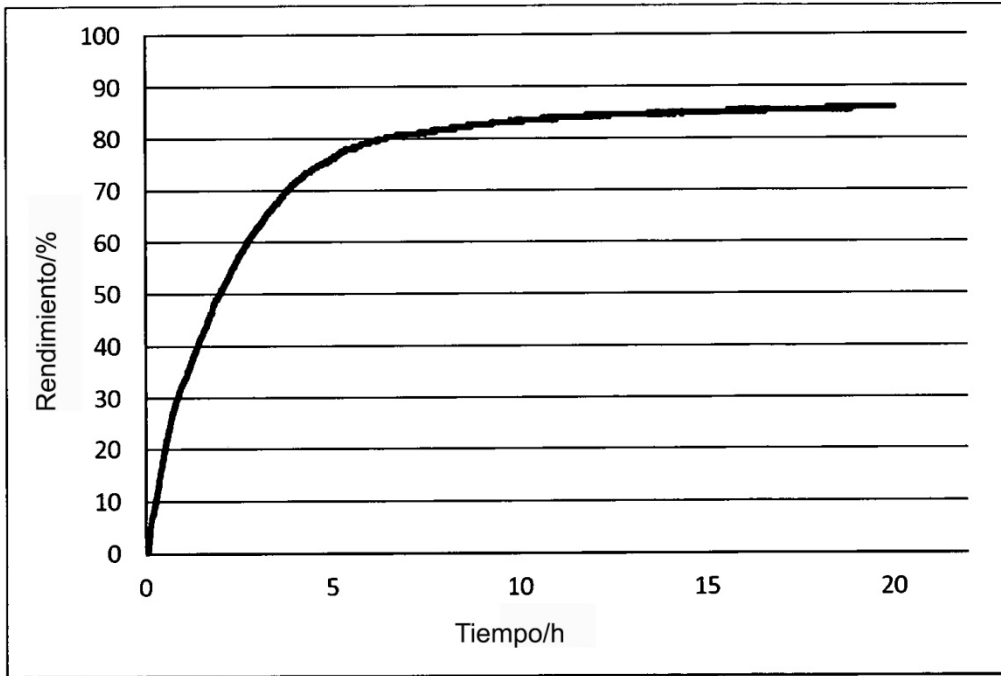


Fig. 10

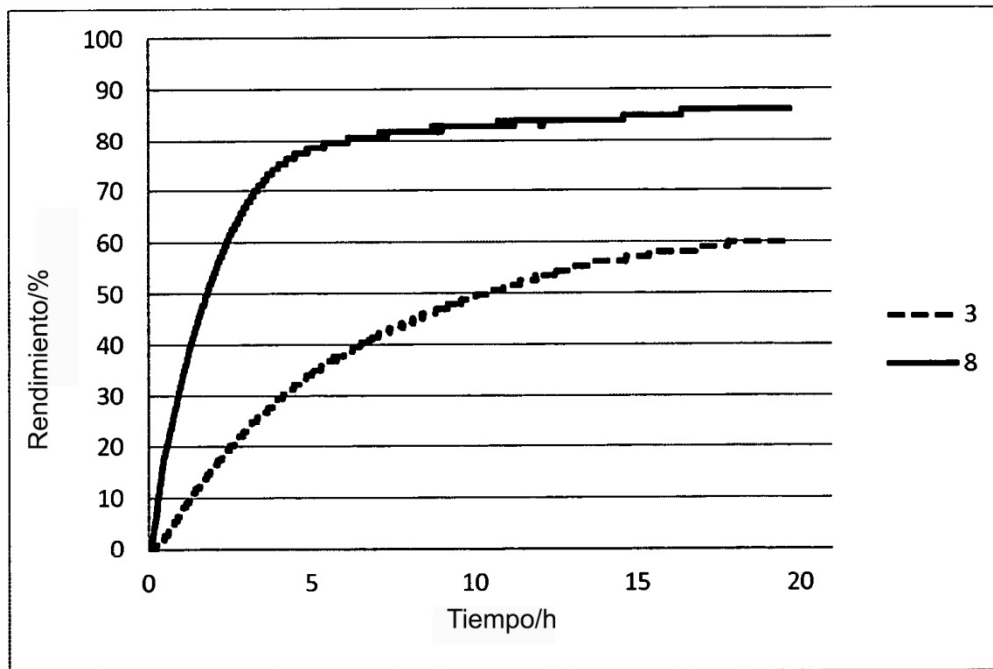


Fig. 11

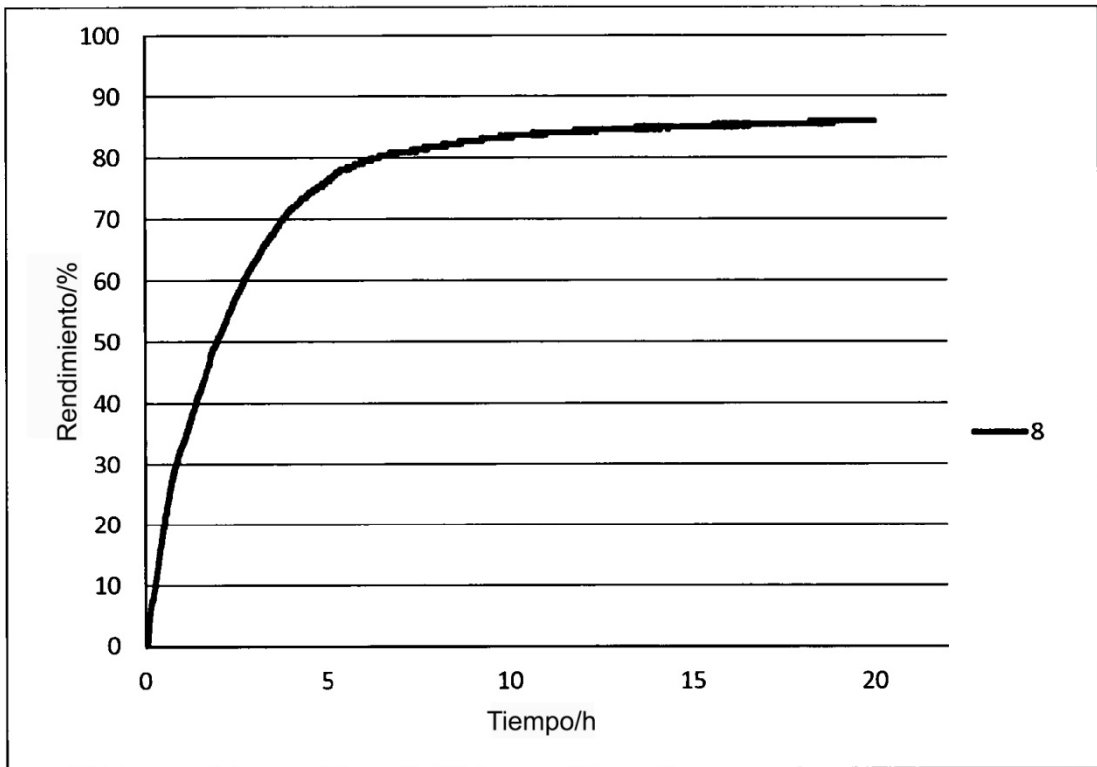


Fig. 12

