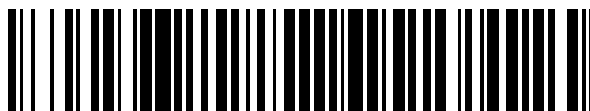


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 480**

51 Int. Cl.:

C07C 67/38 (2006.01)
C07C 69/22 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C07C 69/34 (2006.01)
C07C 69/612 (2006.01)
C07D 209/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012** **PCT/EP2012/075766**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013** **WO13092478**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012** **E 12801740 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** **EP 2794547**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ésteres a partir de formiatos y compuestos olefinicamente insaturados**

30 Prioridad:
19.12.2011 DE 102011089008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2019

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

72 Inventor/es:
FRANKE, ROBERT;
HESS, DIETER;
BELLER, MATTHIAS;
JACKSTELL, RALF;
COZZULA, DANIELA;
FLEISCHER, IVANA y
JENNERJAHN, REIKO

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 720 480 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ésteres a partir de formiatos y compuestos olefinicamente insaturados

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de ésteres a partir de formiatos y compuestos olefinicamente insaturados mediante la carbonilación con catalizadores a base de compuestos que contienen paladio.

Estado de la técnica

10 Los ésteres, en particular aquellos que portan los restos lineales de preferiblemente 8, 9 y 10 átomos de carbono, tienen importancia técnica como plastificantes. Además, los ésteres lineales y ramificados se producen para un gran número de aplicaciones como productos químicos especiales y finos, tales como fármacos, sustancias aromáticas e insecticidas. Los métodos empleados técnicamente más importantes para la producción de ésteres lineales son la esterificación de ácidos carboxílicos o la metoxycarbonilación directa de olefinas en presencia de monóxido de carbono y un catalizador de paladio; véase la Figura 1. Un artículo de revisión sobre la metodología de la carbonilación con formiatos se encuentra en Appl. Catal. A 1995 págs. 25-44. En total se producen al año más de 120,000 toneladas de ésteres por medio de carbonilación.

20 En la bibliografía hay muy pocos resultados de investigación en la carbonilación con formiatos. Los catalizadores, que se usaron en general en este marco, contienen rutenio, iridio o paladio en presencia de los más diversos aditivos, tales como promotores, ligandos o ácidos. Todas las reacciones conocidas convierten casi exclusivamente etileno como fuente de olefinas. Con el aumento de los átomos de C en la olefina se produce en todos los procesos una enorme reducción de la actividad, acompañada por enormes pérdidas de quimioselectividad. Dado que la mayoría de los sistemas conocidos para la carbonilación con formiatos son sistemas libres de ligandos, se obtienen en este caso, además de una mala actividad y quimioselectividad, en el caso de olefinas superiores también malas regioselectividades.

30 La producción de ésteres a partir de monóxido de carbono y metanol es un buen procedimiento análogo investigado. Sin embargo, resultan desventajosas la necesidad de aparatos de alta presión caros, la utilización de monóxido de carbono puro, que es bastante caro, altamente tóxico y se produce a partir de recursos fósiles.

35 En CHUL WOO LEE *ET AL*, "Hydroesterification of Olefins Catalyzed by Pd(OAc)₂ Immobilized on Montmorillonite", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, (19950101), tomo 60, n.º 1, páginas 250 - 252, se describe un procedimiento para la producción de ésteres a partir de olefinas. A este respecto, se utilizan MeOH, CO y Pd(OAc)₂.

40 En YUKO KATAFUCHI *ET AL*, "Palladium-Catalyzed Hydroesterification of Alkynes Employing Aryl Formates without the Use of External Carbon Monoxide", ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, (20110211), tomo 353, n.º 2-3, páginas 475 - 482, se describe un procedimiento para la producción de ésteres a partir de alquinos. A este respecto, como fuente de CO sirven formiatos de arilo.

45 En IVAN J. B. LIN *ET AL*, "Regiochemical control in palladium(0) and palladium(II) catalysed alkeneformate ester carbonylation reactions", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, (19890101), n.º 4, páginas 248 - 449, se describe un procedimiento para la producción de ésteres a partir de olefinas. A este respecto, se utilizan Pd(PPh₃)₄ o Pd(dba)₂.

50 Resumiendo, puede establecerse que no se conoce ningún procedimiento para la hidroesterificación, que pueda convertir también olefinas superiores como etileno, en particular mezclas que contienen olefinas, con buenas quimioselectividades (>95%), buenas regioselectividades (>90%), buenas actividades (TOF>100h⁻¹) y con el uso de mezclas que contienen olefina, que presentan dobles enlaces carbono-carbono internos, en condiciones de isomerización, no usándose ningún monóxido de carbono como educto. Alcanzar estos índices es necesario para conseguir conversiones industriales.

Objetivo de la invención

55 Por los motivos mencionados anteriormente, existe una gran demanda de nuevos procedimientos mejorados para la carbonilación de compuestos olefinicamente insaturados, en particular mezclas que contienen olefina, que también presentan dobles enlaces carbono-carbono internos, con formiatos. Un objetivo particular consiste en hacer accesibles también olefinas de cadena larga con más de 2 átomos de C de la carbonilación con formiatos, es decir no un uso de monóxido de carbono como educto. A este respecto igualmente debe tenerse en cuenta alcanzar altas n-selectividades, es decir la formación de ésteres n-terminales también a partir de mezclas que contienen olefina, y actividades correspondientes, que son necesarias para una aplicación técnica.

Sumario de la invención

A diferencia de la producción bien estudiada de ésteres a partir de monóxido de carbono y metanol, en el procedimiento presentado en este caso se necesita únicamente un sustrato, que se encuentra en estado de agregado líquido. Este sustrato, el formiato, es un aducto de monóxido de carbono y alcohol. Puede obtenerse de la hidrogenación de CO₂ y por consiguiente representa un proceso químico, que ayuda a reducir los gases de efecto invernadero. Por el contrario, la producción de ésteres a partir de monóxido de carbono y metanol adquiere su materia prima monóxido de carbono principalmente de recursos fósiles, tal como la gasificación de carbón.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de ésteres mediante la carbonilación, caracterizado porque se realiza

- i) usando al menos un compuesto que contiene paladio,
 - ii) al menos un compuesto olefinicamente insaturado,
 - iii) al menos un ligando que contiene fósforo,
 - iv) al menos un formiato,
 - v) al menos un alcohol,
 - vi) al menos un ácido,
 - vii) en un intervalo de temperatura de desde 80° hasta 120°C,
 - viii) a una presión de reacción de desde 0,1 hasta 0,6 MPa,
- seleccionándose el ácido del grupo de los ácidos sulfónicos.

El catalizador que contiene paladio comprende un ligando que contiene fósforo y un ácido en una razón de paladio:ligando en el intervalo de desde 1:1,1 hasta 1:100 y de paladio:ácido en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:1000 y todas las razones son razones molares.

La reacción objetivo transcurre preferiblemente a temperaturas de desde 60 hasta 180°C; de manera especialmente preferible a de 80 a 120°C.

Para el procedimiento según la invención pueden utilizarse también disolventes para el catalizador. Como disolventes se usan en general disolventes orgánicos polares inertes, agua o el alcohol correspondiente al respectivo formiato, tal como, por ejemplo, metanol en el caso de formiato de metilo, etanol en el caso de formiato de etilo. A modo de ejemplo se mencionan disolventes apróticos dipolares, éteres alifáticos, amidas, compuestos aromáticos, alcoholes y ésteres así como sus mezclas. Se prefieren especialmente los alcoholes correspondientes al respectivo formiato.

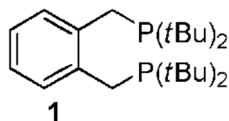
Como fuente de paladio pueden usarse todas las sales que contienen paladio y complejos como precursores, que en condiciones de reacción forman complejos híbridos de paladio. A modo de ejemplo se mencionan halogenuros de Pd(II) (por ejemplo, Pd(II)Cl₂), complejos de Pd(II) (por ejemplo, acetilacetato de Pd(II), acetato de Pd(II), dibencilidenacetona de Pd(II)), complejos de Pd(0) (por ejemplo, Pd(0)[PPh₃]₄). Los compuestos de paladio pueden encontrarse en diferentes fases de oxidación de 0 a +II, que reaccionan con el ácido y el formiato para dar el complejo híbrido de paladio activo correspondiente.

Un precursor especialmente preferido es acetilacetato de paladio.

Para conseguir las selectividades de catalizador y las actividades de catalizador deseadas, es necesario añadir un ligando que contiene fósforo. En el presente procedimiento, ese ligando se utiliza en exceso con respecto al paladio. La razón de paladio con respecto a ligando asciende preferiblemente a entre 1:2 y 1:50.

Como ligandos puede utilizarse cualquier ligando que contenga fósforo trivalente, que puede configurar un enlace coordinativo con el centro de paladio. A modo de ejemplo se menciona en este caso α,α'-bis(di-t-butilfosfino)-o-xileno, representado mediante la fórmula 1, abreviado posteriormente con BuPoX. A este respecto, los ligandos pueden realizar una unión tanto monodentada como multidentada. Se prefieren los ligandos bidentados.

Un ligando especialmente preferido es α,α' -bis(di-*t*-butilfosfino)-*o*-xileno, representado mediante la fórmula 1.



5 En particular, del grupo de los ácidos sulfónicos se prefieren ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluenosulfónico.

Compuestos insaturados, que pueden hacerse reaccionar de manera selectiva con dichos sistemas de catalizador, son la clase de las olefinas. Se prefieren especialmente alquenos terminales y olefinas aromáticas con un número de carbonos de entre 2 y 20 y sus mezclas. Se prefieren especialmente olefinas con de 6 a 12 átomos de carbono así como sus mezclas. También pueden hacerse reaccionar olefinas ramificadas e internas.

El procedimiento según la invención ha dado buen resultado especialmente para la producción de ésteres con de 3 a 21 átomos de carbono. En particular se prefiere la producción de ésteres con de 7 a 13 átomos de carbono.

15 Las olefinas pueden estar funcionalizadas y presentar, además de carbono e hidrógeno, heteroátomos adicionales, tales como, por ejemplo, nitrógeno y/u oxígeno. Sin pretender ser exhaustivo, en este caso se mencionan como sustratos alcoholes insaturados, éteres, aminas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, uretanos, halogenuros, aldehídos, cetonas y epóxidos.

20 En el procedimiento según la invención pueden implementarse en el ensayo discontinuo valores de recambio [(TON) = producto (mol) / paladio (mol)] de los catalizadores en el orden de magnitud de 3,400 y más. Por tanto, normalmente se utiliza entre el 0,038% en moles de paladio (con respecto al sustrato de olefina).

25 Debido a las buenas actividades de catalizador, en el procedimiento según la invención es posible usar cantidades muy pequeñas de catalizador.

El procedimiento según la invención es especialmente sorprendente y nuevo en el sentido de que en el pasado no se había descrito ningún éster de cadena larga y altamente estereo- y regioselectivo de olefinas con una actividad suficiente. El procedimiento descrito muestra en este caso por primer vez que en las condiciones según la invención son posibles buenos rendimientos y *n*-selectividades de ésteres *n*-terminales. Las ventajas particulares del nuevo procedimiento consisten en que ya no se necesita ningún gas, en particular monóxido de carbono, como educto, para realizar una carbonilación.

35 Adicionalmente es posible producir los formiatos a partir del gas de efecto invernadero CO₂. Por consiguiente, se obtiene la posibilidad durante la producción de ésteres de llevar a cabo un proceso respetuoso con el medio ambiente y menos complejo.

Para una aplicación técnica es igualmente necesario que se consigan altas actividades de catalizador. Esto se consigue mediante el procedimiento según la invención. Así se obtiene, por ejemplo, 1-octeno con una frecuencia de catalizador o constante de velocidad de reacción de más de 209 h⁻¹ y un índice de conversión en el ensayo discontinuo de 3400. Por consiguiente se obtuvo un rendimiento espacio-tiempo de 16,2 g/(l*h) o 0,016 t/(m³*h).

45 Los ésteres producidos según la invención pueden utilizarse entre otros como productos intermedios para alcoholes plastificantes y como precursores para productos farmacéuticos y productos químicos para la agricultura así como componentes para polímeros.

Ejemplos:

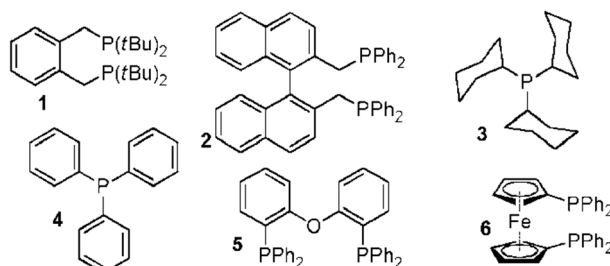
50 Los siguientes ejemplos sirven para explicar el procedimiento según la invención.

Instrucciones de trabajo generales para la producción de ésteres a partir de formiato y compuestos olefinicamente insaturados por medio de un catalizador de paladio/fosfina/ácido:

55 Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de 1 = BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 0,51 MPa y agitándose a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases.

60 Para datos generales véase la nota [a] de la tabla 1.

En la siguiente tabla 1 se exponen variaciones de algunos parámetros de reacción, tal como, por ejemplo, la variación de ligandos de las siguientes estructuras:



El posible espectro de productos del procedimiento según la invención en el caso de usar 1-octeno y formiato de metilo se obtiene según la reacción (1):

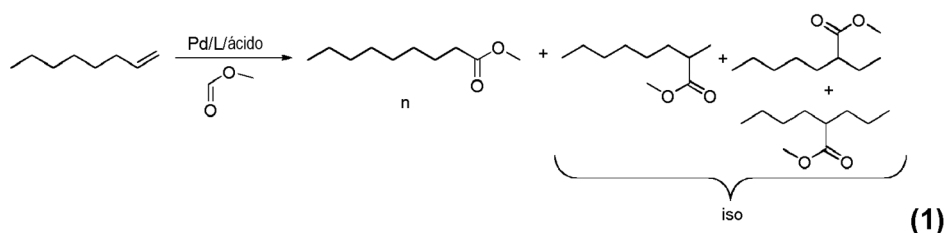


Tabla 1 Metoxycarbonilación catalizada con Pd de 1-octeno.

Ejemplo	Ligando	Ácido	T [°C]	MeOH/MF [ml/ml]	Rendimiento [%] ^[b]	n-sel. [%]
1	1	Me-SO ₃ H	100	10/10	46 ^[c]	95
2	1	pTsO H	100	10/10	36 ^[c]	95
3	1	HOAc	100	10/10	0	-
4	1	-	100	10/10	0	-
5	1	Me-SO ₃ H	80	10/10	34	95
6	1	Me-SO ₃ H	100	10/10	98	94
7	1	Me-SO ₃ H	120	10/10	79	93
8	1	Me-SO ₃ H	100	0/10	28	95
9	1	Me-SO ₃ H	100	10/10	98	94
10	2	Me-SO ₃ H	100	10/10	0	-
11	3	Me-SO ₃ H	100	10/10	0	-
12	4	Me-SO ₃ H	100	10/10	0	-
13	5	Me-SO ₃ H	100	10/10	0	-
14	6	Me-SO ₃ H	100	10/10	0	-

[a] Siempre que no se describa lo contrario, las reacciones se realizaron a 100°C con el 0,038% en moles de Pd(acac)₂, L/Pd = 4 (L = BuPoX = 1), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol, ácido/L = 4 (= 20 µl de MeSO₃H), 54 mmol de olefina. [b] Determinado con el método de cromatografía de gases usando un patrón interno. [c] Rendimientos tras un tiempo de reacción de 5,5 h.

Ejemplo 1: Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 5,5 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico del ácido nonanoico, asciende al 43,7%. El rendimiento de los productos ramificados (éster metílico del ácido 2-metil-octanoico, éster metílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster metílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 2,3%. Por consiguiente, se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 46% con una razón de n:iso de 95:5.

Ejemplo 2: Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 58 mg de ácido p-toluenosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 5,5 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de los productos ramificados (éster metílico del ácido 2-metil-octanoico, éster metílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster metílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 1,8%. Por consiguiente, se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 36% con una razón de n:iso de 95:5.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo): Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 17,6 µl de ácido acético bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 5,5 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de éster metílico del ácido nonanoico asciende al 0%.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo): Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y sin ácido bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de éster metílico del ácido nonanoico asciende al 0%.

Ejemplo 5: Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 80°C y se agita a esta temperatura 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico del ácido nonanoico, asciende al 32,3%. El rendimiento de los productos ramificados (éster metílico del ácido 2-metil-octanoico, éster metílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster metílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 1,7%. Por consiguiente, se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 34% con una razón de n:iso de 95:5.

Ejemplo 6: Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico del ácido nonanoico, asciende al 92,1%. El rendimiento de los productos ramificados (éster metílico del ácido 2-metil-octanoico, éster metílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster metílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 5,9%. Por consiguiente, se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 98% con una razón de n:iso de 94:6.

Ejemplo 7: Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 120°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico del ácido nonanoico, asciende al 73,5%. El rendimiento de los productos ramificados (éster metílico del ácido 2-metil-octanoico, éster metílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster metílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 5,5%. Por consiguiente, se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 79% con una razón de n:iso de 93:7.

Ejemplo 8: Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de éster metílico del ácido nonanoico asciende al 28% con una razón de n:iso de 95:5.

Ejemplo 9: Corresponde al ejemplo 6.

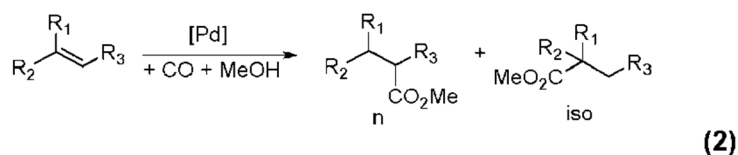
Ejemplo 10-14: Se pasan 54,5 mmol de 1-octeno (8,5 ml), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), ligando (ejemplo 10: 55 mg de ligando 2; ejemplo 11: 116 mg de ligando 3; ejemplo 12: 163 mg de ligando 4; ejemplo 13: 44,6 mg de ligando 5; ejemplo 14: 39,2 mg de ligando 6), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de éster metílico del ácido nonanoico asciende en todos los casos al 0%.

Dado que en la industria se usan con frecuencia mezclas de olefinas, es una competencia central de un catalizador de utilidad industrial la buena isomerización de olefinas con una funcionalización n-terminal altamente selectiva simultánea.

En una forma de realización particular de la invención se usa una mezcla que contiene olefina, que presenta dobles enlaces carbono-carbono internos, como compuesto olefínicamente insaturado. La eficiencia del sistema presentado se demuestra en la Figura 2 en una mezcla técnica de este tipo; véase también el ejemplo 16.

La reacción (2) indica la evolución general.

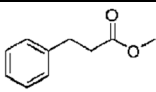
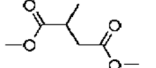
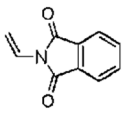
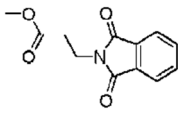
Los sustituyentes R₁, R₂ y R₃ corresponden a los grupos o las partes de los compuestos, que en los siguientes ejemplos 15 a 23 pueden tomarse de las columnas “olefina” y “producto”.



En los ejemplos de la tabla 2 se exponen los compuestos de partida insaturados (olefina y formiato) y los productos obtenidos. La columna n-selectividad indica los porcentajes de producto con grupos éster n-terminal.

Tabla 2

Ejemplo	Olefina	Éster de formiato	Rendimiento [%] ^[b]	n-Selectividad	Producto
15			98	94	
16	 2% 11% 28% 59%		80	94	
17			99	95	
18			86	92	
19			46	93	
20			86	95	
21 ^[e]			82	88	
22 ^[c]			98	89	

Ejemplo	Olefina	Éster de formiato	Rendimiento [%] ^[b]	n-Selectividad	Producto
					
23 ^[c]			81	>99	
24 ^[c]			56	>99	

[a] Las reacciones se realizaron a 100°C con 6,3 mg (0,038% en moles en el caso de usar 54 mmol de olefina) de Pd(acac)₂, L/Pd = 4 (L = 1 = BuPoX), 10 ml de formiato, 10 ml de alcohol (alcohol correspondiente a formiato usado), ácido/L = 4 (= 20 µl de MeSO₃H), 54 mmol de olefina. [b] Determinado con el método de cromatografía de gases usando un patrón interno. [c] 27 mmol de olefina [d] Condiciones de selección de formiato [e] 10 mmol de oleato de metilo, el 0,3% en moles de Pd(acac)₂ tiempo de reacción 166 h.

Ejemplo 15: Corresponde al ejemplo 6.

Ejemplo 16: Se pasan 54,5 mmol de mezcla de octenos (8,5 ml compuestos por: el 2% de 1-octeno, el 11% de 2-octeno, el 28% de 3-octeno y el 59% de 4-octeno), Pd(acac)₂ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C, alcanzándose una presión final de 5,1 bar y agitándose a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico del ácido nonanoico, asciende al 75,2%. El rendimiento de los productos ramificados (éster metílico del ácido 2-metil-octanoico, éster metílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster metílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 4,8%. Por consiguiente se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 80% con una razón de n:iso de 94:6.

Ejemplo 17: Se pasan 19,3 mmol de 1-octeno (3 ml), Pd(acac)₂ al 0,16% en moles (9,4 mg), 124 µmol de BuPoX (49 mg), 10 ml de formiato de etilo, 10 ml etanol y 28 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 120°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster etílico del ácido nonanoico, asciende al 94,1%. El rendimiento de los productos ramificados (éster etílico del ácido 2-metil-octanoico, éster etílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster etílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 4,9%. Por consiguiente, se obtiene un rendimiento total de ésteres etílicos del 99% con una razón de n:iso de 95:5.

Ejemplo 18: Se pasan 19,3 mmol de 1-octeno (3 ml), Pd(acac)₂ al 0,16% en moles (9,4 mg), 124 µmol de BuPoX (49 mg), 10 ml de formiato de bencilo, 10 ml de alcohol bencílico y 28 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 120°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de los productos ramificados (éster bencílico del ácido 2-metil-octanoico, éster bencílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster bencílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 6,9%. Por consiguiente, se obtiene un rendimiento total de ésteres bencílicos del 86% con una razón de n:iso de 92:8.

Ejemplo 19: Se pasan 19,3 mmol de 1-octeno (3 ml), Pd(acac)₂ al 0,16% en moles (9,4 mg), 124 µmol de BuPoX (49 mg), 10 ml de formiato de fenilo, 10 ml de fenol y 28 µl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 90°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster fenílico del ácido nonanoico, asciende al 42,8%. El rendimiento de los productos ramificados (éster fenílico del ácido 2-metil-octanoico, éster fenílico del ácido 2-etil-heptanoico y éster fenílico del ácido 2-propil-hexanoico) asciende conjuntamente al 3,2%. Por consiguiente se obtiene un rendimiento total de ésteres fenílicos del 46% con una razón de n:iso de 93:7.

Ejemplo 20: Se pasan 54,8 mmol de 1-hexeno (6,8 ml), $\text{Pd}(\text{acac})_2$ al 0,038% en moles (6,3 mg), el 0,13% en moles de BuPoX (28,4 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 μl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico del ácido heptanoico, asciende al 81,7%. El rendimiento de los productos ramificados (éster metílico del ácido 2-metil-hexanoico y éster metílico del ácido 2-etil-pentanoico) asciende conjuntamente al 4,3%. Por consiguiente se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 86% con una razón de n:iso de 95:5.

Ejemplo 21: Se pasan 10 mmol de oleato de metilo (3,4 ml), 9,4 mg de $\text{Pd}(\text{acac})_2$, 124 μmol de BuPoX (49 mg), 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 26 μl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C y se agita a esta temperatura durante 166 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. El producto ha precipitado como sólido. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se añade metanol hasta que todo esté disuelto. La mezcla se estudia ahora mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster dimetílico del diácido eicosanoico asciende al 72,2%. El rendimiento de los productos ramificados (a modo de ejemplo éster dimetílico del diácido 2-metil-nonadecanoico, éster dimetílico del diácido 2-etil-octadecanoico) asciende conjuntamente al 9,8%. Por consiguiente se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 82% con una razón de n:iso de 88:12.

Ejemplo 22: Se pasan 27 mmol de estireno (3,1 ml), $\text{Pd}(\text{acac})_2$ al 0,08% en moles (6,3 mg), 28,4 mg de BuPoX, 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 μl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico del ácido 3-fenil-propiónico, asciende al 87,2%. El rendimiento del producto ramificado, éster metílico del ácido 2-fenil-propiónico, asciende al 10,8%. Por consiguiente se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 98% con una razón de n:iso de 89:11.

Ejemplo 23: Se pasan 27,2 mmol de metacrilato de metilo (2,9 ml), $\text{Pd}(\text{acac})_2$ al 0,08% en moles (6,3 mg), 28,4 mg de BuPoX, 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 μl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster dimetílico del ácido 2-metil-succínico, asciende al 81%. No pudieron detectarse productos ramificados. Por consiguiente se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 81% con una razón de n:iso de 100:0.

Ejemplo 24: Se pasan 27 mmol de N-vinilftalamida, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ al 0,08% en moles (6,3 mg), 28,4 mg de BuPoX, 10 ml de formiato de metilo, 10 ml de metanol y 20 μl de ácido metanosulfónico bajo gas protector (por ejemplo, argón o nitrógeno) a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. El autoclave se calienta hasta 100°C y se agita a esta temperatura durante 20 h. A continuación se enfría el autoclave hasta temperatura ambiente y se evacúa la presión residual. Se añaden 5 ml de isooctano a la disolución de reacción como patrón interno y se estudia la mezcla mediante cromatografía de gases. El rendimiento de n-producto, el éster metílico de N-ftaloil- β -alanina, asciende al 56%. No pudieron detectarse productos ramificados. Por consiguiente se obtiene un rendimiento total de ésteres metílicos del 56% con una razón de n:iso de 100:0.

A partir de los ejemplos pueden reconocerse claramente los rendimientos y las selectividades muy buenos para el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

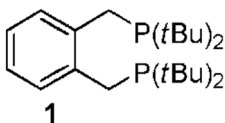
1.- Procedimiento para la producción de ésteres mediante la carbonilación, caracterizado porque se realiza

- i) usando al menos un compuesto que contiene paladio,
 - ii) al menos un compuesto olefinicamente insaturado,
 - iii) al menos un ligando que contiene fósforo,
 - iv) al menos un formiato,
 - v) al menos un alcohol,
 - vi) al menos un ácido,
 - vii) en un intervalo de temperatura de desde 80° hasta 120°C,
 - viii) a una presión de reacción de desde 0,1 bis 0,6 MPa,
- seleccionándose el ácido del grupo de los ácidos sulfónicos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ligando que contiene fósforo presenta fósforo trivalente.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ligando que contiene fósforo presenta una estructura bidentada.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el ligando que contiene fósforo con estructura bidentada de fórmula 1 corresponde a



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el formiato se selecciona de formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de bencilo, formiato de fenilo.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol correspondiente se corresponde en cada caso con el formiato usado en cada caso.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos sulfónicos se seleccionan de ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto olefinicamente insaturado se usan mezclas que contienen olefina.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la carbonilación tiene lugar con isomerización para dar el éster n-terminal.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos olefinicamente insaturados presentan nitrógeno y/u oxígeno.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto que contiene paladio con paladio en las fases de oxidación 0 a +II se selecciona del grupo que contiene:

halogenuros de Pd,

acetilacetato de Pd,

acetato de Pd,

dibencilidenacetona de Pd,

trifenilfosfina de Pd.

Figura 1:

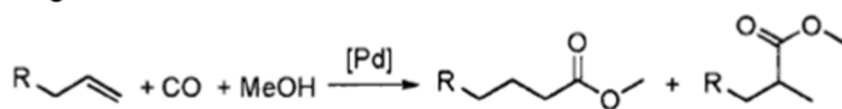


Figura 2:

