

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 383**

51 Int. Cl.:

C07C 67/38 (2006.01)

C07C 69/34 (2006.01)

C07C 69/612 (2006.01)

B01J 27/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016** **E 16180048 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019** **EP 3272731**

54 Título: **Procedimiento para la producción de di- o tricarboxilatos mediante alcoxicarbonilación de dienos con dobles enlaces conjugados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2019

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

DONG, KAIWU;
JACKSTELL, RALF;
BELLER, MATTHIAS;
FRIDAG, DIRK;
HESS, DIETER y
DYBALLA, KATRIN MARIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 734 383 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).

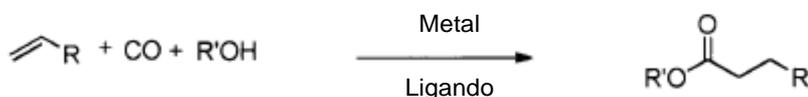
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de di- o tricarboxilatos mediante alcoxicarbonilación de dienos con dobles enlaces conjugados

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de di- o tricarboxilatos mediante alcoxicarbonilación de dienos con dobles enlaces conjugados.

Los dienos con dobles enlaces conjugados (1,3-dienos), en especial 1,3-butadieno e isopreno, encuentran múltiple aplicación en la industria química y sirven, a modo de ejemplo, como materia prima para la producción de caucho sintético. Otra aplicación prometedora es la alcoxicarbonilación de 1,3-dienos para dar ácidos dicarboxílicos y los correspondientes ésteres.

10 Se entiende por una alcoxicarbonilación la reacción de compuestos con insaturación etilénica, como dienos, con monóxido de carbono y alcoholes, en presencia de un metal, o bien de un complejo metálico, y un ligando para dar los correspondientes ésteres. El siguiente esquema muestra la ecuación de reacción general de alcoxicarbonilación de un compuesto con insaturación etilénica.



15 Es sabido que, bajo aplicación de este procedimiento, se puede hacer reaccionar, a modo de ejemplo, 1,3-butadieno para dar adipato de dimetilo, una materia prima importante para la síntesis de nylon. En este caso, la síntesis de adipato de dimetilo se desarrolla en dos pasos, haciéndose reaccionar en primer lugar 1,3-butadieno para dar el éster β,γ -insaturado 3-pentenoato de metilo, que se alcoxicarbonila a continuación para dar adipato de dimetilo [Fang, X., Li, H., Jackstell, R. and Beller, M. (2014), Palladium-Catalyzed Alkoxy carbonylation of Conjugated Dienes under Acid-Free Conditions: Atom-Economic Synthesis of β,γ -Unsaturated Esters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53: 9030-9034]. No obstante, un inconveniente de esta reacción consiste en que ésta se efectúa en dos pasos, y en cada paso se debe emplear un complejo catalizador diferente respectivamente. Esto produce desechos innecesarios y ocasiona costes elevados en el proceso de producción.

20

A la vista de estos antecedentes, la presente invención tiene la tarea de poner a disposición un nuevo procedimiento para la producción de di- o tricarboxilatos, como por ejemplo adipato de dimetilo, con el que se puedan obtener rendimientos elevados de di- o tricarboxilato ya en un paso de reacción.

25

Esta tarea se soluciona mediante un procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

a) disposición de un dieno con dobles enlaces conjugados;

30 b) adición de un ligando fosfina y un precursor de catalizador, que se selecciona a partir de dicloruro de paladio (PdCl_2), dibromuro de paladio (PdBr_2), diioduro de paladio (PdI_2), acetilacetato de paladio (II) [$\text{Pd}(\text{acac})_2$], acetato de paladio (II) [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$], bis-(dibencilidenoacetona)-paladio [$\text{Pd}(\text{dba})_2$], bis(acetonitrilo)-dicloro-paladio (II) [$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$], dicloruro de paladio-(cinamilo) [$\text{Pd}(\text{cinamilo})\text{Cl}_2$];

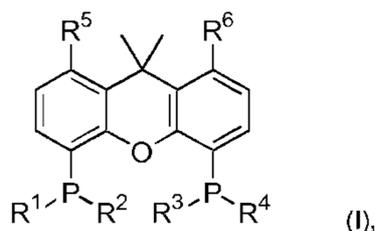
c) adición de un alcohol;

c') adición de un ácido a la mezcla de reacción;

d) alimentación de CO;

35 e) calentamiento de la mezcla de reacción, transformándose el dieno en un di- o tricarboxilato;

siendo el ligando fosfina un compuesto según la Fórmula (I)



seleccionándose R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a partir de $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquil, $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo;

- 5 seleccionándose R^5 , R^6 a partir de $-H$, $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquil, $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo;

y estando sustituidos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , si éstos representan $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo o $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo, respectivamente de modo independiente 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, $-(C_6-C_{20})$ -aril- (C_1-C_{12}) -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -aril- $O-(C_1-C_{12})$ -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 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 otra parte de CO.

- 20 Sorprendentemente se ha mostrado que la combinación de ligandos fosfina y precursor de catalizador según la invención posibilita la reacción directa de dieno para dar el correspondiente di- o tricarboxilato, obteniéndose como producto secundario solo cantidades reducidas de monocarboxilato β,γ -insaturado. De este modo, los di- o tricarboxilatos se pueden producir más fácilmente con el procedimiento según la invención que con los procedimientos de alcoxicarbonilación conocidos por el estado de la técnica.

- 25 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.

- 30 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.

- 35 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.

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

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 (C₃-C₁₂)-cicloalquilo se consideran en especial también para los grupos cicloalquilo en -O-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -S-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -COO-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -CONH-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -CO-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo.

5 El concepto (C₃-C₁₂)-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 (C₃-C₁₂)-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 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 (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo en el sentido de esta invención es también óxido de etileno.

Son grupos (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo apropiados en especial tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurilo, tetrahidropiraniolo y dioxaniolo.

15 El concepto (C₆-C₂₀)-arilo comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos con 6 a 20 átomos de carbono. En este caso se trata preferentemente de (C₆-C₁₄)-arilo, de modo especialmente preferente (C₆-C₁₀)-arilo.

Son grupos (C₆-C₂₀)-arilo apropiados en especial fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceniolo, fenantrenilo, naftaceniolo, crisenilo, pirenilo, coroneniolo. Son grupos (C₆-C₂₀)-arilo preferentes fenilo, naftilo y antraceniolo.

20 El concepto (C₃-C₂₀)-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 (C₃-C₂₀)-heteroarilo presentan 3 a 20, preferentemente 6 a 14, de modo especialmente preferente 6 a 10 átomos de carbono.

Son grupos (C₃-C₂₀)-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.

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

30 En una forma de realización, los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, si éstos representan -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo o -(C₃-C₂₀)-heteroarilo, independientemente entre sí en cada caso, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquil-(C₆-C₂₀)-arilo, -O-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -S-(C₁-C₁₂)-alquilo, -S-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₃-C₂₀)-heteroarilo, -(C₃-C₂₀)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₃-C₂₀)-heteroaril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, halógeno.

35 En una forma de realización, los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, si éstos representan -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo o -(C₃-C₂₀)-heteroarilo, independientemente entre sí en cada caso, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquil-(C₆-C₂₀)-arilo, -O-(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

40 En una forma de realización, los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, si éstos representan -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo o -(C₃-C₂₀)-heteroarilo, respectivamente de modo independiente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

45 En una forma de realización, los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, si éstos representan -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo o -(C₃-C₂₀)-heteroarilo, respectivamente de modo independiente entre sí, pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados a partir de -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

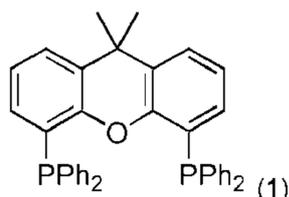
50 En una forma de realización, los restos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, si éstos representan -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo o -(C₃-C₂₀)-heteroarilo, no están sustituidos.

En una forma de realización preferente, R¹, R², R³, R⁴ se seleccionan a partir de -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₂₀)-heteroarilo; de modo especialmente preferente a partir de -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₃-C₂₀)-heteroarilo. Del modo más preferente, R¹, R², R³, R⁴ son respectivamente -(C₆-C₂₀)-arilo. En este caso, R¹, R², R³, R⁴, como se describe anteriormente, pueden estar sustituidos. No obstante, preferentemente R¹,

R^2, R^3, R^4 no están sustituidos en este caso.

- 5 En una forma de realización preferente, R^5, R^6 se seleccionan a partir de -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo; de modo especialmente preferente a partir de -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo. Del modo más preferente, R^5, R^6 son respectivamente -H. En este caso, R^5, R^6 , si estos representan -(C₁-C₁₂)-alquilo o -(C₆-C₂₀)-arilo, pueden estar sustituidos como se describe anteriormente. No obstante, R^5, R^6 no están sustituidos, si éstos representan -(C₁-C₁₂)-alquilo o -(C₆-C₂₀)-arilo.

En una forma de realización preferente, el ligando fosfina es un compuesto según la Fórmula (1):



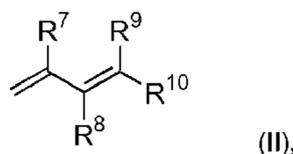
- 10 El dieno empleado como educto en el procedimiento según la invención comprende como educto al menos dos dobles enlaces conjugados. El dieno puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo, alquenoilo, alquinilo o arilo. El dieno comprende preferentemente un total de 4 a 30 átomos de carbono, preferentemente 4 a 22 átomos de carbono, del modo más preferente 4 a 12 átomos de carbono.

- 15 El dieno puede comprender también más de dos dobles enlaces, pudiendo estar conjugados dos de los mismos. En el caso de que el dieno comprenda tres o más dobles enlaces, se ha mostrado que también se puede transformar directamente en un tricarboxilato en la reacción según la invención. Por consiguiente, la reacción según la invención comprende también la reacción del dieno para dar un tricarboxilato.

- 20 El dieno puede contener grupos funcionales. El dieno comprende preferentemente uno o varios grupos funcionales seleccionados a partir de grupos carboxilo, tiocarboxilo, sulfuro, sulfonilo, anhídrido de ácido carboxílico, imida, carboxilato, sulfonato, carbamilo, sulfamilo, ciano, carbonilo, carbonotioilo, hidroxilo, sulfhidrilo, amino, éter, tioéter, arilo, heteroarilo o sililo y/o sustituyentes halógeno. En una forma de realización, el dieno no comprende ninguno de estos grupos funcionales.

Son dienos apropiados en especial 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno, 7-metil-3-metilen-1,6-octadieno (mircenio) o 2-fenil-1,3-butadieno.

- 25 En una forma de realización, el dieno se selecciona a partir de compuestos de la Fórmula (II)



- 30 pudiéndose seleccionar R^7, R^8, R^9, R^{10} , independientemente entre sí, a partir de -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo y -(C₆-C₂₀)-arilo. De modo especialmente preferente, R^7, R^8, R^9, R^{10} se seleccionan, independientemente entre sí, a partir de -H, -(C₁-C₆)-alquilo y fenilo. Del modo más preferente, R^7, R^8, R^9, R^{10} se seleccionan, independientemente entre sí, a partir de -H, metilo, etilo y fenilo. Los restos R^8, R^9 son preferentemente -H. De modo especialmente preferente, los restos R^8, R^9, R^{10} son -H.

- 35 En una forma de realización especialmente preferente, el dieno se selecciona a partir de 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,4-dimetil-1,3-pentadieno o 2-fenil-1,3-butadieno. Del modo más preferente, el dieno es isopreno.

La alcoxicarbonilación según la invención se cataliza mediante un complejo de Pd según la invención. En este caso, el complejo de Pd se forma *in situ* a partir de un compuesto que comprende Pd, y el ligando fosfina libre. En este caso, el compuesto que comprende Pd se denomina también precursor de catalizador.

- 40 El precursor de catalizador se selecciona a partir de dicloruro de paladio (PdCl₂), dibromuro de paladio (PdBr₂), diioduro de paladio (PdI₂), acetilacetato de paladio (II) [Pd(acac)₂], acetato de paladio (II) [Pd(OAc)₂], bis-(dibencilidenoacetona)-paladio [Pd(dba)₂], bis(acetonitril)-dicloropaladio (II) [Pd(CH₃CN)₂Cl₂], dicloruro de paladio-(cinamilo) [Pd(cinamilo)Cl₂].

El precursor de catalizador se selecciona preferentemente a partir de dicloruro de paladio (PdCl_2), dibromuro de paladio (PdBr_2), diioduro de paladio (PdI_2), acetilacetato de paladio (II) [$\text{Pd}(\text{acac})_2$], acetato de paladio (II) [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$], bis-(dibencilidenacetona)-paladio [$\text{Pd}(\text{dba})_2$].

5 De modo especialmente preferente, el precursor de catalizador se selecciona a partir de dicloruro de paladio (PdCl_2), dibromuro de paladio (PdBr_2) y diioduro de paladio (PdI_2). El más preferente es dibromuro de paladio (PdBr_2).

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. El alcohol puede ser, a modo de ejemplo, lineal, ramificado, alicíclico o cíclico. El alcohol puede comprender también grupos insaturados o aromáticos. El alcohol puede comprender uno o varios grupos hidroxilo.

10 Adicionalmente al grupo o a los grupos hidroxilo, el alcohol puede contener otros grupos funcionales. El alcohol puede contener adicionalmente uno o varios grupos funcionales seleccionados a partir de grupos carboxilo, tiocarboxilo, sulfo, sulfino, anhídrido de ácido carboxílico, imida, carboxilato, sulfonato, carbamilo, sulfamilo, ciano, carbonilo, carbonotioilo, sulfhidrilo, amino, éter, tioéter, o sililo, y/o sustituyentes halógeno.

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

15 En una forma de realización, el alcohol comprende solo un grupo hidroxilo.

Son alcoholes apropiados, a modo de ejemplo, alcanoles o cicloalcanoles, en especial metanol, etanol, 1-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, isononanol, 2-propilheptanol.

20 También son alcoholes apropiados alcanoles arilsustituídos, como por ejemplo alcohol bencílico, 1-feniletanol o 2-feniletanol.

Son alcoholes apropiados con más de un grupo hidroxilo, a modo de ejemplo, ciclohexan-1,2-diol, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol, 1,2,4-butanotriol, 2-hidroximetil-1,3-propanodiol, 1,2,6-trihidrohexano, pentaeritrol, 1,1,1-tri(hidroximetil)etano, brezocatequina, resorcina e hidroxihidroquinona.

También son alcoholes apropiados sucrosa, fructosa, manosa, sorbosa, galactosa y glucosa.

25 En una forma de realización, el alcohol en el paso de procedimiento c) se selecciona a partir de metanol, etanol, 1-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, iso-nonanol, 2-propilheptanol, alcohol bencílico, 1-feniletanol o 2-feniletanol.

El alcohol en el paso de procedimiento c) se selecciona preferentemente a partir de metanol, etanol, 1-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol o 2-feniletanol.

30 El alcohol en el paso de procedimiento c) se selecciona preferentemente a partir de metanol, etanol, iso-propanol, n-butanol o 2-feniletanol.

Del modo más preferente, el alcohol en el paso de procedimiento c) es metanol.

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

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

En una variante del procedimiento se emplea otro disolvente, que se selecciona, a modo de ejemplo, a partir de: tolueno, xileno, hexano, heptano, tetrahidrofurano (THF) o cloruro de metileno (CH_2Cl_2). Son disolventes especialmente preferentes tolueno y xileno (en especial p-xileno).

40 CO se alimenta en el paso d) 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 3 y 6 MPa (30 a 60 bar), del modo más preferente entre 3,5 y 4,5 MPa (35 a 45 bar).

La mezcla de reacción se calienta en el paso e) del procedimiento según la invención preferentemente a una temperatura entre 10 °C y 180 °C, preferentemente entre 20 y 160 °C, de modo especialmente preferente entre 80 y 160 °C, del modo más preferente entre 130 y 150 °C, para transformar el dieno en un di- o tricarboxilato.

La proporción molar de dieno dispuesto en el paso a) respecto al alcohol añadido en el paso c) se sitúa preferentemente entre 1:1 y 1:20, de modo preferente 1:2 a 1:10, de modo especialmente preferente 1:3 a 1:4.

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

La cantidad de sustancia de Pd, referida a la cantidad de sustancia de dieno dispuesto en el paso a), se sitúa preferentemente entre 0,1 y 10 % en moles, preferentemente 0,5 y 5 % en moles, de modo especialmente preferente 0,8 y 2 % en moles.

10 La proporción molar de ligando fosfina 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, del modo más preferente entre 2:1 y 50:1.

El procedimiento se realiza bajo adición de un ácido. En este caso se puede tratar preferentemente de un ácido de Brønsted o de un ácido de Lewis.

15 Los 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 intensidad de ácido indicada pK_s 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 se refiere al valor de pK_s del primer paso de protólisis en el ámbito de esta invención.

El ácido no es preferentemente un ácido carboxílico.

20 Son ácidos de Brønsted apropiados, a modo de 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, a modo de ejemplo, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido terc-butanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico (PTSA), ácido 2-hidroxiopropano-2-sulfónico, ácido 2,4,6-trimetilbencenosulfónico y ácido dodecilsulfónico. Son ácidos especialmente preferentes ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico.

Como ácidos de Lewis se puede emplear, a modo de ejemplo, triflato de aluminio.

25 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, del modo más preferente 0,6 a 3 % en moles, referido a la cantidad de sustancia de dieno dispuesto en el paso a).

Ejemplos

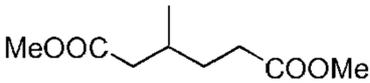
Los siguientes ejemplos ilustran la invención

30 Prescripciones de trabajo generales

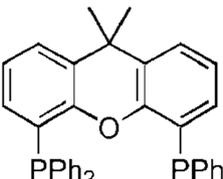
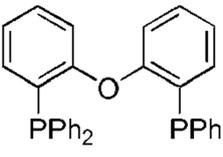
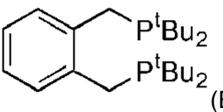
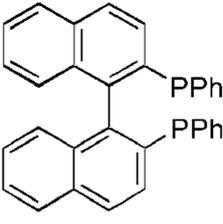
En tanto no se indique lo contrario, las cantidades de sustancia relativas en % en moles se refieren a la cantidad de sustancia de olefina (sustrato).

Todos los productos de reacción se aislaron de la mezcla de reacción mediante cromatografía en columna a través de gel de sílice 60, 0,063-0,2 mm, 70-230 mesh de la firma Merck.

35 Los análisis por cromatografía en gel (análisis por GC) se realizaron con un instrumento de tipo Agilent GC 7890A de la firma Agilent con una columna HP5 (polidimetilsiloxano con 5 % de grupos fenilo, 30 m, 0,32 mm i.d., 0,25 µm de grosor de película). Programa de temperatura: 35°C, 10 min.; 10°C/min a 285 °C, 5 min. Volumen de inyección 1 µl con disociación 50:1. Los tiempos de reacción de los productos purificados se indican en la siguiente tabla:

Producto	Tiempo de retención (min)
 <chem>CCOC(=O)CC(C)CCC(=O)OC</chem>	22,0
	23,6

autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (100 μ l) como patrón de GC interno. El rendimiento de dicarboxilato (**3a**) y monocarboxilato (**4a**) se determinó por medio de GC. Los resultados se reúnen en la siguiente tabla. En el caso de los ligandos empleados se trata respectivamente de compuestos disponibles comercialmente.

Ejemplo	Ligando	Rendimiento 3a	Rendimiento 4a
1	Sin ligando	-	68%
2*	 (Ligando 1)	89 %	11%
2	 (Ejemplo comparativo)	0	42%
3	 (Ejemplo comparativo)	0	42%
4	 (Ejemplo comparativo)	0	0
*: ejemplo según la invención			

5 Como muestra este ensayo, el ligando 1 empleado según la invención es el único de los ligandos analizados capaz de transformar isopreno en un dicarboxilato en un paso. Con los ligandos 2 a 4 descritos en el estado de la técnica en relación con la alcoxycarbonilación de isopreno (véase X. Fang et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 9030 - 9034) se obtienen en todo caso monoésteres, pero no dicarboxilatos.

10 Alcoxycarbonilación de isopreno con n-butanol con diferentes precursores de catalizador

Se cargó un vial de muestras de 4 ml con 1,0 % en moles, o bien 0,5 % en moles del respectivo precursor de catalizador, PTSA (9,5 mg, 5,0 % en moles), de ligando **1** (11,6 mg, 2,0 % en moles) y una varilla agitadora magnética. El recipiente se cerró con un séptum (caucho de estireno-butadieno revestido con PTFE) y una tapa de resina fenólica. A través de una cánula clavada en el séptum se permitió el intercambio de gases entre vial de muestras y ambiente. El vial de muestras se lavó tres veces con argón. Se inyectó para-xileno (2,0 ml), isopreno (100 μ l, 1,0 mmol) y n-butanol (274 μ l, 3,0 mmoles) en el vial de muestras a través de una jeringa. El vial de muestras se colocó en una placa metálica, y ésta se trasladó a un autoclave de 300 ml de tipo 4560 de Parr Instruments. Tras lavado triple del autoclave con CO se ajustó la presión de CO del autoclave a 40 bar. La reacción transcurrió 48 horas a 140°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isooctano (100 μ l) como patrón de GC interno. El rendimiento de dicarboxilato (**3a**) y monoéster (**4a**) se determinó por medio de GC. Los resultados se reúnen en la siguiente tabla.

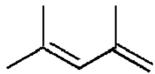
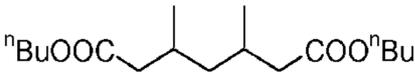
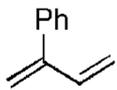
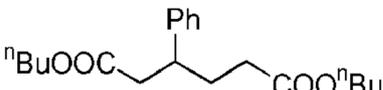
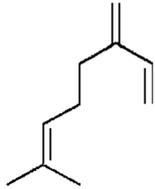
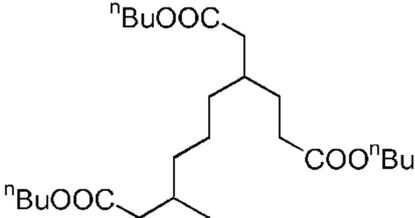
Ejemplo	Precursor de catalizador	Rendimiento 3a	Rendimiento 4a
1	1.0 % en moles de PdCl ₂	71 %	26 %
2	1.0 % en moles de PdBr ₂	89 %	11 %
3	1.0 % en moles de PdI ₂	67 %	19 %
4	1.0 % en moles de Pd(OAc) ₂	41 %	32 %
5	1.0 % en moles de Pd(acac) ₂	44 %	27 %
6	0.5 % en moles de Pd ₂ (dba) ₃	24 %	52 %

Este ensayo muestra que, con diversos precursores de catalizador empleados según la invención se puede obtener una reacción directa de isopreno para dar dicarboxilato. En este caso se obtienen los mejores resultados con PdCl₂, PdBr₂, PdI₂.

5 Alcoxycarbonilación de diferentes dienos con diversos alcoholes

Se cargó un vial de muestras 4 ml con PdBr₂, PTSA, ligando 1 en las cantidades indicadas y una vara agitadora magnética. El recipiente se cerró con un séptum (caucho de estireno-butadieno revestido con PTFE) y una tapa de resina fenólica. A través de una cánula clavada en el séptum se posibilitó el intercambio de gases entre vial de muestras y ambiente. El vial de muestras se lavó tres veces con argón. Se inyectó para-xileno (2,0 ml), 1,0 mmol de dieno y 3,0 mmoles de alcohol en el vial de muestras a través de una jeringa. El vial de muestras se colocó en una placa metálica, y ésta se trasladó a un autoclave de 300 ml de tipo 4560 de Parr Instruments. Tras lavado triple del autoclave con CO se ajustó la presión de CO del autoclave a 40 bar. La reacción transcurrió 48, o bien 96 horas a 140°C. Una vez concluida la reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. Se añadió isoocetano (100 µl) como patrón de GC interno. El rendimiento de producto principal se determinó por medio de GC. Los resultados se reúnen en la siguiente tabla.

Ejemplo ¹⁾	Dieno	Alcohol	Producto principal	Rendimiento
1	Isopreno	Metanol		76%
2	Isopreno	Etanol		82%
3	Isopreno	Iso-propanol		70%
4	Isopreno	n-butanol		94%
5	Isopreno	2-feniletanol		94%
			R = CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	
6		n-butanol		79 %
7		n-Butanol		99%

Ejemplo ¹⁾	Dieno	Alcohol	Producto principal	Rendimiento
				
8		n-Butanol		30%
9		n-Butanol		37 %

¹⁾ Ejemplos 1 a 5, 7 y 8: 1,0 % en moles de PdBr₂, 2,0 % en moles de ligando **1**, 5,0 % en moles de PTSA, 48 h; Ejemplos 6 y 9: 2,0 % en moles de PdBr₂, 4,0 % en moles de de ligando **1**, 10,0 % en moles de PTSA, 96 h.

Los ejemplos descritos anteriormente muestran que los 1,3-dienos, como por ejemplo isopreno, se pueden transformar directamente en di- o tricarbocilatos con el procedimiento según la invención. Esto es ventajoso frente al procedimiento de dos pasos para la producción de dicarbocilatos del estado de la técnica. Tampoco se pudo mostrar un empleo de diversos alcoholes con éxito.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

a) disposición de un dieno con dobles enlaces conjugados;

5 b) adición de un ligando fosfina y un precursor de catalizador, que se selecciona a partir de dicloruro de paladio, dibromuro de paladio, diyoduro de paladio, acetilacetato de paladio (II), acetato de paladio (II), bis-(dibencilidenacetona)-paladio, bis(acetonitrilo)-dicloro-paladio (II), dicloruro de paladio-(cinamilo);

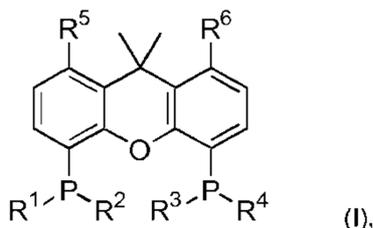
c) adición de un alcohol;

c') adición de un ácido a la mezcla de reacción;

d) alimentación de CO;

10 e) calentamiento de la mezcla de reacción, transformándose el dieno en un Di- o tricarboxilato;

siendo el ligando fosfina un compuesto según la Fórmula (I)



15 seleccionándose R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a partir de $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquil, $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo;

seleccionándose R^5 , R^6 a partir de $-H$, $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquil, $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo;

20 y estando sustituidos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , si éstos representan $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo o $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo, respectivamente de modo independiente 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, $-N[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_6-C_{20})$ -aril- (C_1-C_{12}) -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -aril- $O-(C_1-C_{12})$ -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.

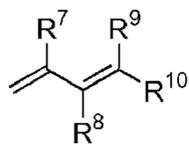
25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, seleccionándose R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a partir de $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_3-C_{20})$ -heteroarilo.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, seleccionándose R^5 , R^6 a partir de $-H$, $-(C_1-C_{12})$ -alquilo.

30 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo R^1 , R^2 , R^3 , R^4 respectivamente $-(C_6-C_{20})$ -arilo y seleccionándose R^5 , R^6 respectivamente a partir de $-H$, $-(C_1-C_{12})$ -alquilo.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo el dieno 4 a 30 átomos de carbono.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, seleccionándose el dieno a partir de compuestos de la Fórmula (II)



(II),

pudiéndose seleccionar R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , independientemente entre sí, a partir de -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo y -(C₆-C₂₀)-arilo.

- 5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, seleccionándose el precursor de catalizador a partir de dicloruro de paladio, dibromuro de paladio, diyoduro de paladio, acetilacetato de paladio (II), acetato de paladio (II), bis-(dibencilidenacetona)-paladio.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, seleccionándose el precursor de catalizador a partir de dicloruro de paladio, dibromuro de paladio, diyoduro de paladio.
- 10 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el alcohol en el paso de procedimiento c) 1 a 12 átomos de carbono.
- 10.- Procedimiento c) según una de las reivindicaciones 1 a 9, seleccionándose el alcohol a partir de metanol, etanol, 1-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol, isononanol, 2-propilheptanol, alcohol bencílico, 1-feniletanol o 2-feniletanol.
- 15 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, seleccionándose el alcohol en el paso de procedimiento c) a partir de metanol, etanol, isopropanol, n-butanol o 2-feniletanol.