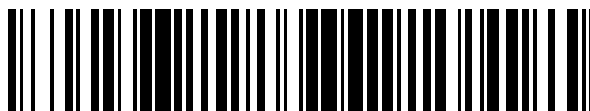


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 998**

51 Int. Cl.:

C07C 67/38 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 17/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2016 E 16180056 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3272760**

54 Título: **Ligandos de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno para alcoxicarbonilación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 740 998 T3

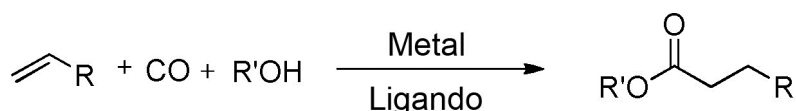
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

Ligandos de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno para alcoxicarbonilación

5 La invención se refiere a compuestos de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno diastereoméricamente puros, a complejos metálicos de estos compuestos y a su uso para alcoxicarbonilación.

10 La alcoxicarbonilación de compuestos etilénicamente insaturados es un proceso de importancia creciente. Se entiende por alcoxicarbonilación la reacción de compuestos etilénicamente insaturados (olefinas) con monóxido de carbono y alcoholes en presencia de un complejo metal-ligando para dar los ésteres correspondientes. Habitualmente, el metal utilizado es el paladio. El esquema siguiente muestra la ecuación de reacción general de una alcoxicarbonilación:



15 Entre las reacciones de alcoxicarbonilación, la reacción de eteno y metanol para dar 3-metilpropionato (metoxycarbonilación de eteno) es importante como etapa intermedia para la preparación de metacrilato de metilo (S. G. Khokarale, E.J. Garcia-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 de fosfina.

20 Habitualmente se utilizan como ligandos, a este respecto, compuestos de difosfina. Un sistema catalítico muy bueno se desarrolló por Lucite, ahora Mitsubishi Rayon, y utiliza 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).

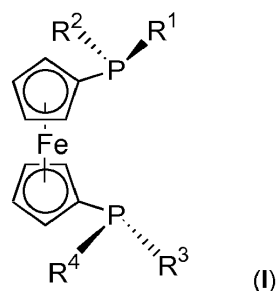
25 Se describen aplicaciones de la metoxycarbonilación sobre sustratos de cadena larga, por ejemplo, en el documento EP 0 662 467. El documento de patente describe un proceso para la producción de adipato de dimetilo a partir de 3-pentenoato de metilo. Como fuente de Pd se utiliza acetato de Pd (II). Como ejemplos de ligandos de fosfina bidentados adecuados se pueden mencionar, entre otros, 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno, 1-(difenilfosfino)-1'-(diisopropilfosfino)ferroceno y 1,1'-bis(isopropilfenilfosfino)ferroceno. Sin embargo, los ligandos proporcionan rendimientos solo insuficientes en la metoxycarbonilación de olefinas, especialmente olefinas de cadena larga tales como 2-octeno y di-n-buteno.

30 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, N° 12, páginas 2409-2421, se describe un procedimiento para la metoxycarbonilación de eteno. A este respecto, se utilizan los dos complejos de Pd siguientes: [Pd(H₂O)₂(dppf)]-(OTs)₂ y [Pd(H₂O)₂(dppomf)](OTs)₂.

35 La presente invención tiene como objetivo proporcionar nuevos ligandos para alcoxicarbonilación, con los que se pueden lograr buenos rendimientos de ésteres. En particular, los ligandos según la invención son adecuados para la alcoxicarbonilación de compuestos etilénicamente insaturados de cadena larga, por ejemplo olefinas C₈, y de mezclas de compuestos etilénicamente insaturados.

40 Este objetivo se logra mediante compuestos de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno diastereoméricamente puros, que en cada caso están sustituidos con al menos un resto heteroarilo en los dos átomos de fósforo. A este respecto, se ha descubierto que los compuestos diastereoméricamente puros según la invención presentan mejores propiedades catalíticas que una mezcla correspondiente de diastereómeros. Los compuestos son adecuados particularmente como ligandos bidentados para complejos de paladio y conducen a mayores rendimientos en la alcoxicarbonilación de compuestos etilénicamente insaturados, especialmente de olefinas C₈.

45 Los compuestos de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno según la invención son compuestos según la fórmula (I)



en la que

R^2 , R^4 están seleccionados en cada caso independientemente entre sí de entre -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20});

Los restos R^1 , R^3 representan en cada caso un resto -heteroarilo (C_3-C_{20});

R^1 , R^3 en cada caso independientemente entre sí pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -S-alquilo (C_1-C_{12}), -S-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -COO-alquilo (C_1-C_{12}), -COO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CONH-alquilo (C_1-C_{12}), -CONH-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CO-alquilo (C_1-C_{12}), -CO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -N-[alquilo (C_1-C_{12})]₂, -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, halógeno;

y

R^2 , R^4 , en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) o -arilo (C_6-C_{20}), pueden estar sustituidos en cada caso independientemente entre sí con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -S-alquilo (C_1-C_{12}), -S-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -COO-alquilo (C_1-C_{12}), -COO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CONH-alquilo (C_1-C_{12}), -CONH-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CO-alquilo (C_1-C_{12}), -CO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -N-[alquilo (C_1-C_{12})]₂, -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, halógeno.

El término alquilo (C_1-C_{12}) incluye grupos alquilo de cadena lineal y ramificados con 1 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, estos son grupos alquilo (C_1-C_8), de forma más preferida alquilo (C_1-C_6), de la forma más preferida alquilo (C_1-C_4).

Grupos alquilo (C_1-C_{12}) adecuados son, en particular, 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.

Las explicaciones del término alquilo (C_1-C_{12}) también se aplican en particular a los grupos alquilo en -O-alquilo (C_1-C_{12}), -S-alquilo (C_1-C_{12}), -COO-alquilo (C_1-C_{12}), -CONH-alquilo (C_1-C_{12}), -CO-alquilo (C_1-C_{12}) y -N-[alquilo (C_1-C_{12})]₂.

El término cicloalquilo (C_3-C_{12}) comprende grupos hidrocarburo mono-, bi- o tricíclicos con 3 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, estos son, a este respecto, cicloquilo (C_5-C_{12}).

Los grupos cicloalquilo (C_3-C_{12}) presentan preferentemente de 3 a 8, de forma particularmente preferida 5 o 6, átomos de anillo.

Grupos cicloalquilo (C_3-C_{12}) adecuados son, en particular, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbornilo, adamantilo.

Las explicaciones del término cicloalquilo (C_3-C_{12}) se aplican también en particular a los grupos cicloalquilo en -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -S-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -COO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CONH-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CO-cicloalquilo (C_3-C_{12}).

El término heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) comprende grupos cicloalifáticos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados con 3 a 12 átomos de carbono, en los que uno o varios de los átomos de carbono de anillo están

reemplazados por heteroátomos. Los grupos cicloalquilo (C_3-C_{12}) presentan preferentemente de 3 a 8, de forma particularmente preferida 5 o 6, átomos de anillo y están dado el caso sustituidos 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 reemplazados por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos que contienen heteroátomos se seleccionan preferentemente de entre O, S, N, N(=O), C(=O), S(=O). Un grupo heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) en el sentido de la presente invención también es, por lo tanto, óxido de etileno.

Grupos heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) adecuados son en particular tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurilo, tetrahidropiraniolo y dioxanilo.

El término arilo (C_6-C_{20}) comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos con 6 a 20 átomos de carbono. Preferentemente, estos son, a este respecto, arilo (C_6-C_{14}), de forma particularmente preferida arilo (C_6-C_{10}).

Grupos arilo (C_6-C_{20}) adecuados son, en particular, fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno, criseno, pirenilo, coroneno. Los grupos arilo (C_6-C_{20}) preferidos son fenilo, naftilo y antraceno.

El término heteroarilo (C_3-C_{20}) comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos con 3 a 20 átomos de carbono, en los que uno o varios de los átomos de carbono están reemplazados por heteroátomos. Los heteroátomos preferidos son N, O y S. Los grupos heteroarilo (C_3-C_{20}) presentan de 3 a 20, preferentemente de 6 a 14, de forma particularmente preferida de 6 a 10 átomos de anillo. Así, por ejemplo, piridilo en el contexto de la presente invención es un resto heteroarilo C_6 , furilo es un resto heteroarilo C_5 .

Grupos heteroarilo (C_3-C_{20}) adecuados son, en particular, furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, furazanilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazinilo, benzofuranilo, indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, quinolilo, isoquinolilo.

El término halógeno incluye en particular flúor, cloro, bromo y yodo. Particularmente preferidos son flúor y cloro.

En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 en cada caso independientemente entre sí pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -S-alquilo (C_1-C_{12}), -S-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, halógeno.

En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 en cada caso independientemente entre sí pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}).

En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 en cada caso independientemente entre sí pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}).

En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 en cada caso independientemente entre sí pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}) y -heteroarilo (C_3-C_{20}).

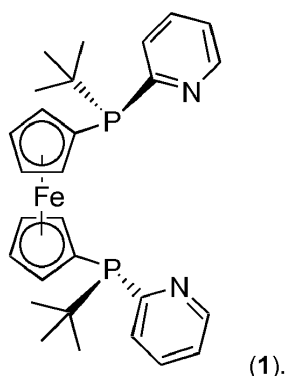
En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 no están sustituidos.

En una forma de realización, los restos R^2 , R^4 , en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) o -arilo (C_6-C_{20}), pueden estar sustituidos en cada caso independientemente entre sí con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -S-alquilo (C_1-C_{12}), -S-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, halógeno.

En una forma de realización, los restos R^2 , R^4 , en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) o -arilo (C_6-C_{20}), pueden estar sustituidos en cada caso independientemente entre sí con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}).

En una forma de realización, los restos R^2 , R^4 , en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) o -arilo (C_6-C_{20}), pueden estar sustituidos en cada caso independientemente entre sí con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}).

- 5 En una forma de realización, los restos R^2 , R^4 , en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) o -arilo (C_6-C_{20}), pueden estar sustituidos en cada caso independientemente entre sí con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}) y -heteroarilo (C_3-C_{20}).
- 10 En una forma de realización, los restos R^2 , R^4 no están sustituidos en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}) o -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), y pueden estar sustituidos tal como se ha descrito en caso de que representen -arilo (C_6-C_{20}).
- 15 En una forma de realización, los restos R^2 , R^4 no están sustituidos en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) o -arilo (C_6-C_{20}).
Preferentemente, R^2 , R^4 en cada caso independientemente entre sí se seleccionan de entre -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20}), de forma particularmente preferida de entre -alquilo (C_1-C_{12}), ciclohexilo y fenilo. De la forma más preferida, R^2 , R^4 representan en cada caso -alquilo (C_1-C_{12}). A este respecto, R^2 , R^4 pueden estar sustituidos tal como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, no obstante, R^2 , R^4 no están sustituidos.
- 20 Preferentemente, R^1 , R^3 en cada caso independientemente entre sí se seleccionan de entre restos heteroarilo con cinco a diez átomos de anillo, preferentemente cinco o seis átomos de anillo.
- 25 En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 en cada caso representan un resto heteroarilo con cinco átomos de anillo.
- En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 en cada caso se seleccionan independientemente de entre restos heteroarilo con seis a diez átomos de anillo.
- 30 En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 se seleccionan de entre furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, furazanilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazinilo, benzofuranilo, indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, quinolilo, isoquinolilo, pudiendo estar sustituidos los restos heteroarilo mencionados tal como se ha descrito anteriormente.
- 35 En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 se seleccionan de entre furilo, tienilo, pirrolilo, imidazolilo, piridilo, pirimidilo, indolilo, pudiendo estar sustituidos los restos heteroarilo mencionados tal como se ha descrito anteriormente.
- 40 En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 se seleccionan de entre 2-furilo, 2-tienilo, 2-pirrolilo, 2-imidazolilo, 2-piridilo, 2-pirimidilo, 2-indolilo, pudiendo estar sustituidos los restos heteroarilo mencionados tal como se ha descrito anteriormente.
- 45 En una forma de realización, los restos R^1 , R^3 se seleccionan de entre 2-furilo, 2-tienilo, N-metil-2-pirrolilo, N-fenil-2-pirrolilo, N-(2-metoxifenil)-2-pirrolilo, 2-pirrolilo, N-metil-2-imidazolilo, 2-imidazolilo, 2-piridilo, 2-pirimidilo, N-fenil-2-indolilo, 2-indolilo, pudiendo no estar sustituidos adicionalmente los restos heteroarilo mencionados.
- Preferentemente, los restos R^1 , R^3 representan piridilo, en particular 2-piridilo.
- 50 En una forma de realización, R^1 y R^3 representan un resto piridilo, preferentemente 2-piridilo, y R^2 y R^4 representan -alquilo (C_1-C_{12}), pudiendo estar sustituidos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en cada caso tal como se ha descrito anteriormente.
- En una forma de realización, los restos R^1 y R^3 son idénticos entre sí. Asimismo, en esta forma de realización, los restos R^2 y R^4 son idénticos entre sí.
- 55 En una forma de realización, los compuestos de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno según la invención son un compuesto según la fórmula (1):



La invención se refiere además a complejos que comprenden Pd y un compuesto de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno según la invención. En estos complejos, el compuesto de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno de la presente invención sirve como ligando bidentado para el átomo metálico. Los complejos sirven, por ejemplo, como catalizadores para la alcoxycarbonilación. Con los complejos según la invención, se pueden lograr altos rendimientos en la alcoxycarbonilación de una pluralidad de diferentes compuestos etilénicamente insaturados.

Los complejos de la invención también pueden comprender otros ligandos que se coordinan al átomo metálico. A este respecto se trata, por ejemplo, de compuestos o aniones etilénicamente insaturados. Ligandos adicionales adecuados son, por ejemplo, estireno, aniones acetato, maleimidas (por ejemplo, N-metilmaleimida), 1,4-naftoquinona, aniones trifluoroacetato o aniones cloruro.

La invención se refiere además al uso de un compuesto de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno según la invención para la catálisis de una reacción de alcoxycarbonilación. A este respecto, el compuesto según la invención se puede utilizar en particular como complejo metálico según la invención.

La invención también se refiere a un procedimiento que comprende las etapas de procedimiento siguientes:

- a) disponer un compuesto etilénicamente insaturado;
- b) añadir un compuesto de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno según la invención y un compuesto que comprende Pd; o añadir un complejo según la reivindicación que comprende Pd y un compuesto de 1,1'-bis(fosfino)ferroceno según la invención;
- c) añadir un alcohol;
- d) alimentar CO;
- e) calentar la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar el compuesto etilénicamente insaturado para dar un éster.

A este respecto, las etapas de procedimiento a), b), c) y d) se pueden llevar a cabo en cualquier orden. Sin embargo, habitualmente, la adición de CO se realiza después de que los reactivos se hayan dispuesto en las etapas a) a c). Las etapas d) y e) pueden realizarse de forma simultánea o secuencial. Además, el CO también se puede alimentar en varias etapas, de forma que, por ejemplo, en primer lugar se alimenta una parte del CO, después se calienta y a continuación se alimenta otra parte de CO.

Los compuestos etilénicamente insaturados utilizados como eductos en el procedimiento según la invención contienen uno o varios dobles enlaces carbono-carbono. Estos compuestos también se denominarán en lo sucesivo olefinas por motivos de simplicidad. Los dobles enlaces pueden ser terminales o internos.

Son preferidos compuestos etilénicamente insaturados con 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 2 a 22 átomos de carbono, de forma particular preferida 2 a 12 átomos de carbono.

En una forma de realización, el compuesto etilénicamente insaturado comprende de 4 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 22 átomos de carbono, de forma más preferida de 8 a 12 átomos de carbono. En una forma de realización particularmente preferida, el compuesto etilénicamente insaturado comprende 8 átomos de carbono.

Los compuestos etilénicamente insaturados pueden contener, además de uno o varios enlaces dobles, otros grupos funcionales. Preferentemente, el compuesto etilénicamente insaturado comprende uno o varios grupos funcionales seleccionados de entre grupos carboxilo, tiocarboxilo, sulfo, sulfínico, anhídrido de ácido carboxílico, imida, éster de

ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico, carbamoilo, sulfamoilo, ciano, carbonilo, carbonotioilo, hidroxilo, sulfhidrilo, amino, éter, tioéter, arilo, heteroarilo o sililo y/o sustituyentes halógenos. A este respecto, el compuesto etilénicamente insaturado comprende preferentemente en total de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 2 a 22 átomos de carbono, de forma más preferida 2 a 12 átomos de carbono.

5 En una forma de realización, el compuesto etilénicamente insaturado no comprende grupos funcionales distintos de los dobles enlaces carbono-carbono.

10 En una forma de realización particularmente preferida, el compuesto etilénicamente insaturado es un alqueno no funcionalizado con al menos un doble enlace y de 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 22 átomos de carbono, de forma más preferida de 8 a 12 átomos de carbono, de la forma más preferida de 8 átomos de carbono.

Compuestos etilénicamente insaturados adecuados son, por ejemplo:

15 eteno;

propeno;

20 olefinas C4 tales 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

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

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

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

30 olefinas C8 tales como 1-octeno, 2-octeno, cicloocteno, di-n-buteno, di-isobuteno, 1,5-ciclooctadieno, 1,7-octadieno;

olefinas C9, tales como tripropeno;

35 olefinas C10, tales como dicitopentadieno;

undecenos;

dodecenos;

40 olefinas C14 internas;

olefinas C15 a C18 internas;

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

triisobuteno, tri-n-buteno;

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

50 compuestos poliinsaturados con 18 átomos de carbono, tales como ácido linoleico o ácido linolénico;

ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como ésteres vinílicos del ácido acético o propiónico, ésteres alquílicos de los ácidos carboxílicos insaturados, ésteres metílicos o etílicos del ácido acrílico o metacrílico, ésteres oleicos, ésteres metílicos o etílicos del ácido oleico, ésteres del ácido linoleico o linolénico;

55 compuestos de vinilo tales como acetato de vinilo, vinilciclohexeno, estireno, alfa-metilestireno, 2-isopropenilnaftaleno;

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

60 En una variante del procedimiento, el compuesto etilénicamente insaturado se selecciona de entre propeno, 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, o mezclas de los mismos.

65 En una variante del procedimiento, el compuesto etilénicamente insaturado se selecciona de entre 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 preferida, el compuesto etilénicamente insaturado se selecciona de entre eteno, propeno, 1-buteno, *cis* y/o *trans*-2-buteno, isobuteno, 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 ,

5 En una variante se utiliza una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados. En el sentido de la presente invención, una mezcla se define como una composición que contiene al menos dos compuestos etilénicamente insaturados diferentes, siendo la proporción de cada compuesto etilénicamente insaturado individual preferentemente al menos el 5% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

10 Preferentemente, se utiliza una mezcla de compuestos etilénicamente insaturados con en cada caso 2 a 30 átomos de carbono, preferentemente 4 a 22 átomos de carbono, de forma más preferida 6 a 12 átomos de carbono, de la forma más preferida 8 a 10 átomos de carbono.

15 Son mezclas adecuadas de compuestos etilénicamente insaturados los denominados refinados I a III. El refinado I comprende del 40 al 50% de isobuteno, del 20 al 30% de 1-buteno, del 10 al 20% de *cis* y *trans*-2-buteno, hasta el 1% de 1,3-butadieno y del 10 al 20% de n-butano y isobutano. El refinado II es una parte de la fracción C₄ producida durante el craqueo de nafta y está constituido esencialmente por los n-butenos isoméricos, isobutano y n-butano después de la separación del isobuteno del refinado I. El refinado III es una parte de la fracción C₄ producida durante el craqueo de nafta y está constituido esencialmente por los n-butenos isoméricos y n-butano.

20 Otra mezcla adecuada es di-n-buteno, también denominado dibuteno, DNB o DnB. Di-n-buteno es una mezcla isomérica de olefinas C₈ que se produce a partir de la dimerización de mezclas de 1-buteno, *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno. Técnicamente, las corrientes de refinado II o refinado III se someten generalmente a una oligomerización catalítica, en la que los (n/iso)-butanos contenidos resultan inalterados y las olefinas contenidas se hacen reaccionar totalmente o parcialmente. Además del di-n-buteno dimérico, generalmente se generan también oligómeros superiores (tributeno C₁₂, tetrabuteno C₁₆), que se separan por destilación después de la reacción. Estos también se pueden utilizar como eductos.

25 En una variante preferida, se utiliza una mezcla que comprende isobuteno, 1-buteno, *cis*- y *trans*-2-buteno. Preferentemente, la mezcla comprende 1-buteno, *cis*- y *trans*-2-buteno.

30 La alcoxicarbonilación según la invención está catalizada por el complejo de Pd según la invención. El complejo de Pd se puede añadir, a este respecto, en la etapa de procedimiento b) en forma de un complejo preformado que comprende Pd y los ligandos de fosfina según la invención, o puede formarse *in situ* a partir de un compuesto que comprende Pd y el ligando de fosfina libre. A este respecto, el compuesto que comprende Pd también se conoce como precursor de catalizador.

35 En el caso de que el catalizador se forme *in situ*, el ligando se puede añadir en exceso, de forma que también esté presente ligando no unido en la mezcla de reacción.

40 En una variante, el compuesto que comprende Pd se selecciona de entre dicloruro de paladio (PdCl₂), acetilacetonato de paladio (II) [Pd (acac)₂], acetato de paladio (II) [Pd(OAc)₂], dicloro(1,5-ciclooctadien)paladio (II) [Pd(cod)₂Cl₂], bis(dibencilidenacetona)paladio [Pd(dba)₂], bis (acetonitrilo)dicloropaladio (II) [Pd(CH₃CN)₂Cl₂], dicloruro de paladio-(cinamilo) [Pd(cinamilo)Cl₂]

45 Preferentemente, el compuesto que comprende Pd es PdCl₂, Pd(acac)₂ o Pd(OAc)₂. Es particularmente adecuado el PdCl₂.

50 El alcohol, en la etapa de procedimiento c), puede ser ramificado o lineal, cíclico, alicíclico, parcialmente cíclico o alifático, y en particular representa un alcohol C₁ a C₃₀. Se pueden utilizar monoalcoholes o polialcoholes.

55 El alcohol, en la etapa de procedimiento c), comprende preferentemente de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 22 átomos de carbono, de forma particularmente preferida de 1 a 12 átomos de carbono. A este respecto, puede ser un monoalcohol o un polialcohol.

60 El alcohol puede contener grupos funcionales adicionales además de uno o varios grupos hidroxilo. Preferentemente, el alcohol puede contener adicionalmente uno o varios grupos funcionales seleccionados de entre grupos carboxilo, tiocarboxilo, sulfo, sulfinilo, anhídrido de ácido carboxílico, imida, éster de ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico, carbamoilo, sulfamoilo, ciano, carbonilo, carbonotioilo, hidroxilo , sulfhidrilo, amino, éter, tioéter, arilo, heteroarilo o sililo y/o sustituyentes halógenos.

En una forma de realización, el alcohol no comprende ningún grupo funcional distinto de los grupos hidroxilo.

65 El alcohol puede contener grupos insaturados y aromáticos. Preferentemente, sin embargo, es un alcohol alifático.

En el contexto de la presente invención, alcohol alifático se refiere a un alcohol que no comprende ningún grupo aromático, es decir, por ejemplo, un alcanol, alquenol o alquinol. Por lo tanto, también están permitidos alcoholes no aromáticos insaturados.

5 En una forma de realización, el alcohol es un alcanol con uno o varios grupos hidroxilo y de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 22 átomos de carbono, de forma más preferida de 1 a 12 átomos de carbono, de la forma más preferida de 1 a 6 átomos de carbono.

10 En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona del grupo de los monoalcoholes.

15 En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona de entre: metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, isobutanol, terc-butanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, ciclohexanol, fenol, 2-etilhexanol, isononanol, 2-propilheptanol.

En una variante preferida, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona de entre metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, terc-butanol, 3-pentanol, ciclohexanol, fenol, o mezclas de los mismos.

20 En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona del grupo de los polialcoholes.

25 En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona de entre: dioles, trioles, tetraoles.

En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona de entre: 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, pirocatecol, resorcinol e hidroxihidroquinona.

30 En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona de entre sacarosa, fructosa, manosa, sorbosa, galactosa y glucosa.

35 En una variante preferida del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona de entre metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol.

En una variante particularmente preferida del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se selecciona de entre: metanol, etanol.

40 En una variante particularmente preferida del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), es metanol.

En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se utiliza en exceso.

45 En una variante del procedimiento, el alcohol, en la etapa de procedimiento c), se utiliza simultáneamente como disolvente.

En una variante del procedimiento, se utiliza un disolvente adicional seleccionado de entre: tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF) o cloruro de metileno (CH_2Cl_2).

50 El CO se alimenta en la etapa d) preferentemente a una presión parcial de CO de entre 0,1 y 10 MPa (1 a 100 bar), preferentemente de entre 1 y 8 MPa (10 a 80 bar), de forma más preferida de entre 2 y 4 MPa (20 a 40 bar).

55 La mezcla de reacción se calienta en la etapa e) del procedimiento según la invención preferentemente a una temperatura de entre 10 °C y 180 °C, preferentemente de entre 20 °C y 160 °C, de forma particularmente preferida de entre 40 °C y 120 °C, para convertir el compuesto etilénicamente insaturado en un éster.

La relación molar del compuesto etilénicamente insaturado dispuesto en la etapa a) con respecto al alcohol añadido en la etapa c) se encuentra preferentemente entre 1:1 y 1:20, preferentemente entre 1:2 y 1:10, de forma particularmente preferida entre 1:3 y 1:4.

60 La relación en masa de Pd con respecto al compuesto etilénicamente insaturado dispuesto en la etapa a) se encuentra preferentemente entre el 0,001 y el 0,5% en peso, preferentemente entre el 0,01 y el 0,1% en peso, de forma particularmente preferida entre el 0,01 y el 0,05% en peso.

65 La relación molar del compuesto 1,1'-bis (fosfino) ferroceno según la invención con respecto a Pd se encuentra preferentemente entre 0,1:1 y 400:1, preferentemente entre 0,5:1 y 400:1, de forma particularmente preferida entre 1:1 y 100:1, de la forma más preferida entre 2:1 y 50:1.

Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo con la adición de un ácido. Por lo tanto, en una variante, el procedimiento comprende adicionalmente la etapa c'): adición de un ácido a la mezcla de reacción. Preferentemente este puede ser, a este respecto, un ácido de Brønsted o un ácido de Lewis.

Los ácidos de Brønsted adecuados tienen preferentemente una fuerza ácida de $pK_s \leq 5$, preferentemente una fuerza ácida de $pK_s \leq 3$. La fuerza ácida especificada pK_s se refiere al valor de pK_s determinado en condiciones normales (25 °C, 1,01325 bar). En el caso de un ácido poliprótico, la fuerza ácida pK_s se refiere, en el contexto de la presente invención, al valor de pK_a de la primera etapa de protólisis.

Preferentemente, el ácido no es un ácido carboxílico.

Ácidos de Brønsted adecuados son, por ejemplo, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido metilfosfónico y ácidos sulfónicos. Preferentemente, el ácido es ácido sulfúrico o un ácido sulfónico. Ácidos sulfónicos adecuados son, por 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. Ácidos particularmente preferidos son ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico.

Por ejemplo, como ácido de Lewis se puede utilizar el triflato de aluminio.

En una forma de realización, la cantidad de ácido añadido en la etapa c') es del 0,3 al 40% en moles, preferentemente del 0,4 al 15% en moles, de forma particular preferida del 0,5 al 5% en moles, de la forma más preferida del 0,6 al 3% en moles, con respecto a la cantidad de sustancia del compuesto etilénicamente insaturado utilizado en la etapa a).

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Prescripciones generales de trabajo

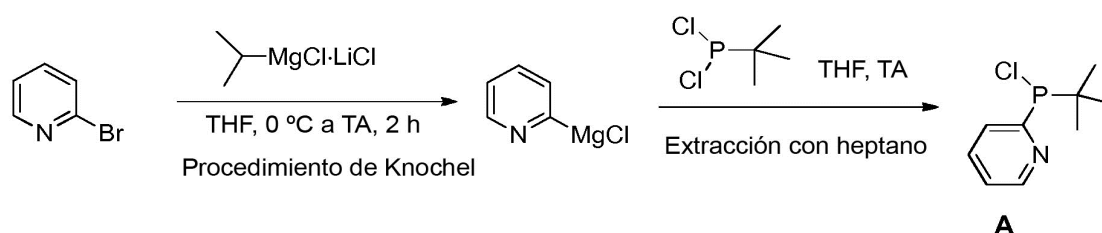
Todas las preparaciones siguientes se realizaron con la técnica estándar de Schlenk en atmósfera de gas de protección. Los disolventes se secaron antes de su uso mediante desecantes adecuados (Purification of Laboratory Chemicals, W.L.F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autora), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009).

El tricloruro de fósforo (Aldrich) se destiló en atmósfera de argón antes de su uso. Todos los trabajos de preparación se realizaron en recipientes calentados. La caracterización de los productos se realizó mediante espectroscopia de RMN. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de RMN de ^{31}P se realizó según: $SR_{31\text{P}} = SR_{1\text{H}} * (BF_{31\text{P}}/BF_{1\text{H}}) = SR_{1\text{H}} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow y 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.).

El registro de los espectros de resonancia nuclear se realizó en los dispositivos Bruker Avance 300 y Bruker Avance 400, los análisis por cromatografía de gases en el dispositivo Agilent GC 7890A, los análisis elementales en los dispositivos Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectrometría de masas ESI-TOF en los dispositivos Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP y Agilent 6890 N/5973.

Preparación de cloro-2-piridil-terc-butilfosfina (precursor A)

El Grignard para la síntesis de cloro-2-piridil-t-butilfosfina se obtiene mediante el "procedimiento de Knochel" con cloruro de isopropilmagnesio (Angew. Chem. 2004, 43, 2222-2226). El procesamiento se realiza según el procedimiento de Budzelaar (Organometallics 1990, 9, 1222-1227).



Esquema 1: Síntesis del precursor A

En un matraz de fondo redondo de 50 ml con agitador magnético y septo, se disponen en atmósfera de argón 8,07 ml de una solución de cloruro de isopropilmagnesio 1,3 M (reactivo de Knochel) y se enfrían a -15 °C. A continuación, se añaden gota a gota rápidamente 953,5 µl (10 mmol) de 2-bromopiridina. La solución se vuelve amarilla inmediatamente. Se deja calentar a -10 °C. La conversión de la reacción se determina de la forma siguiente: se toman aproximadamente 100 µl de solución y se disponen en 1 ml de una solución saturada de cloruro de amonio. Si la solución "burbujea", entonces no se ha formado mucho Grignard. La solución acuosa se extrae con una pipeta con éter y la fase orgánica se seca sobre Na₂SO₄. De la solución de éter se toma una muestra para CG. Si se ha formado mucha piridina en comparación con 2-bromopiridina, entonces se tienen conversiones altas. A -10 °C, se ha convertido poco. Después de calentar a temperatura ambiente y agitar durante 1-2 horas, la solución de reacción se vuelve de color marrón amarillento. Un ensayo de CG muestra la conversión completa. Ahora puede añadirse gota a gota lentamente la solución de Grignard a una solución de 1,748 g (11 mmol) de dicloro-terc-butilfosfina en 10 ml de THF, que se ha enfriado previamente a -15 °C, con una bomba de jeringa. Es importante que se enfríe la solución de dicloro-terc-butilfosfina. A temperatura ambiente, se obtendrían cantidades significativas de dipiridil-terc-butilfosfina. Inicialmente se produce una solución amarilla transparente, que después se vuelve turbia. Se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante toda la noche. Según CG-EM se ha formado una gran cantidad de producto. El disolvente se elimina a alto vacío y se obtiene un sólido blancuzco que contiene manchas marrones. El sólido se suspende con 20 ml de heptano y el sólido se tritura en un baño de ultrasonidos. Después de dejar sedimentar el sólido blanco, la solución se decanta. El proceso se repite dos veces con 10-20 ml de heptano cada vez. Después de concentrar la solución de heptano a alto vacío, se destila al vacío. A 4,6 mbar, baño de aceite a 120 °C y temperatura de transición de 98 °C, el producto se puede destilar. Se obtienen 1,08 g de un aceite incoloro. (50%).

Datos analíticos: ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 8,36 (m, 1H, Py), 7,67 (m, 1H, Py), 7,03-6,93 (m, 1H, Py), 6,55-6,46 (m, 1H, Py), 1,07 (d, J = 13,3 Hz, 9H, t-Bu).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 162,9, 162,6, 148,8, 135,5, 125,8, 125,7, 122,8, 35,3, 34,8, 25,9 und 25,8.

³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 97,9.

EM (EI) *m*:*z* (intensidad relativa) 201 (M⁺, 2), 147(32), 145 (100), 109 (17), 78 (8), 57,1 (17).

Preparación de 1,1'-bis(terc-butil-2-piridilfosfino)ferroceno (Compuesto 8)

Carga de productos químicos:	6,4 g de ferroceno (34,4 mmol)
	11 ml de TMEDA (8 g, 68,9 mmol, 2 eq)
	44,1 ml de butil-litio 1,6 N (hexano) (70,6 mmol, 2,05 eq)
	12,5 ml (13,7 g, 68 mmol) de cloro(terc-butil-2-piridil)fosfina heptano absoluto, agua absoluta, Na ₂ SO ₄ (anhidro)

En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un termómetro criogénico, un agitador magnético y un condensador de reflujo, se pesan 6,4 g de ferroceno en atmósfera de argón y se añaden 70 ml de heptano absoluto. El ferroceno se disuelve completamente. A continuación, se añaden 11 ml de TMEDA a la solución, y a continuación se añaden 44,1 ml de n-BuLi 1,6 N. La solución de reacción se deja en reposo a temperatura ambiente durante toda la noche. Se forma un sólido (cristales grandes de color naranja). La solución sobrenadante se elimina. Se añaden 100 ml de heptano al sólido, se enfría por medio de un baño de hielo a aproximadamente 5 °C y después se añaden lentamente gota a gota 12,5 ml de cloro(terc-butil-2-piridil)fosfina disuelta en 10 ml de heptano dentro de un periodo de media hora. Los cristales grandes se disuelven lentamente y se forma un precipitado de cloruro de litio. Esta suspensión se agita durante media hora a 5 °C y después durante una hora a temperatura ambiente. La fase orgánica se lava tres veces con, cada vez, 20 ml de agua desgasificada. A continuación, la fase orgánica se seca sobre Na₂SO₄ (anhidro), se separa por filtración del sulfato de sodio, el sulfato de sodio se lava tres veces con, cada vez, 20 ml de heptano y la solución combinada se concentra al vacío. Se forma un aceite naranja, que cristaliza durante la noche en el frigorífico. Rendimiento: 17,1 g = 96%.

Datos analíticos:

RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆): δ 8,66-8,56 (m, 2H, Py), 7,76-7,69 (m, 2H, Py), 7,08-6,97 (m, 2H, Py), 6,69-6,61 (m, 2H, Py), 5,17 (m, 1H, ferrocenilo), 4,94 (m, 1H, ferrocenilo), 4,37 (m, 1H, ferrocenilo), 4,17 (m, 1H, ferrocenilo), 4,05 (m, 1H, ferrocenilo), 3,98-3,93 (m, 3H, Ferrocenilo), 1,14 (d, J = 12,7 Hz, 9H, t-Bu), 1,12 (d, J = 12,7 Hz, 9H, t-Bu).

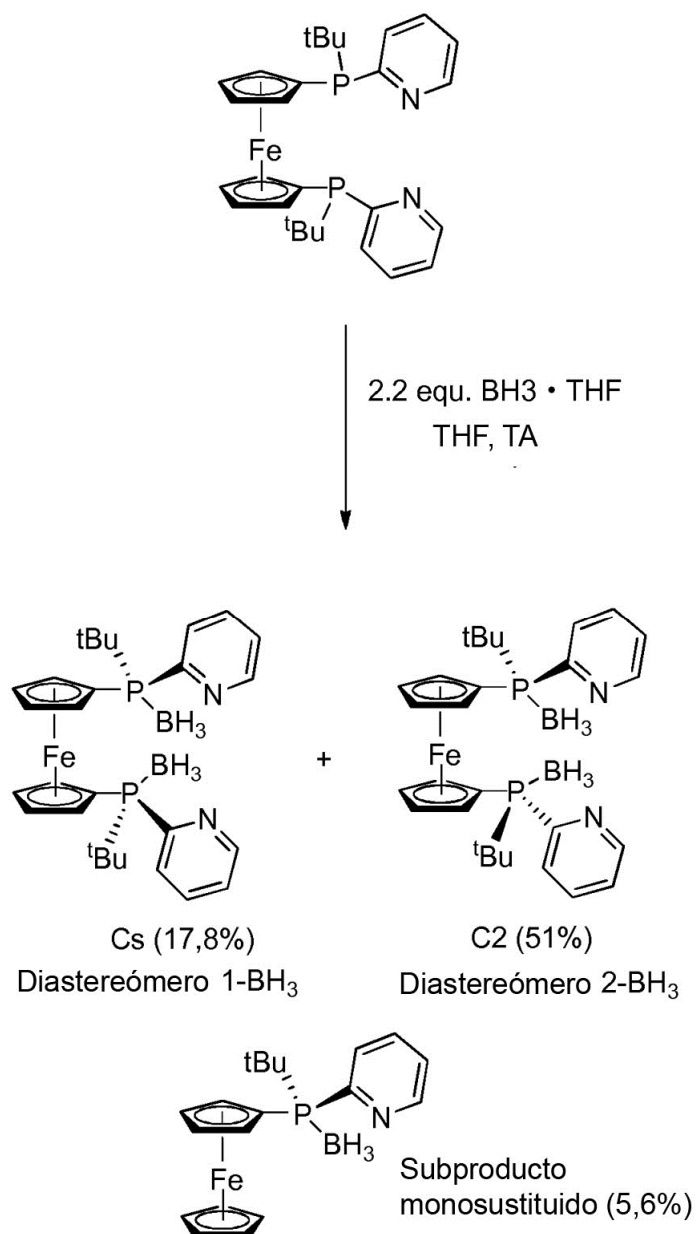
¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ 163,6, 163,5, 149,8, 149,8, 149,6, 134,6, 134,4, 132,5, 132,4, 132,0, 132,0, 122,7, 78,4, 78,0, 77,9, 77,6, 74,2, 74,1, 74,0, 74,0, 73,8, 72,6, 72,4, 71,7, 71,6, 71,5, 31,8, 31,7, 31,7, 31,6, 28,3 und 28,2.

^{31}P NMR (121 MHz, C_6D_6) δ 7.3 und 7.1

Separación de formas diastereoméricas del compuesto 8

- 5 Como se puede apreciar en las dos señales de fosfina que están ubicadas próximas entre sí a δ 7,3 y 7,1 ppm, el compuesto **8** se encuentra en dos formas diastereoméricas. Estas se separaron de la forma siguiente.

10 En primer lugar, se prepararon los aductos de borano respectivos a partir de la mezcla diastereomérica y después se separaron mediante cromatografía en columna. Se pudieron aislar tres productos: los aductos de borano diastereoméricos respectivos y un subproducto monosustituido.



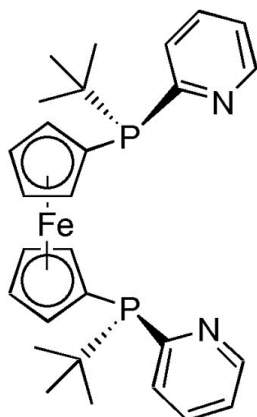
Esquema 2: Síntesis de los aductos de borano

15

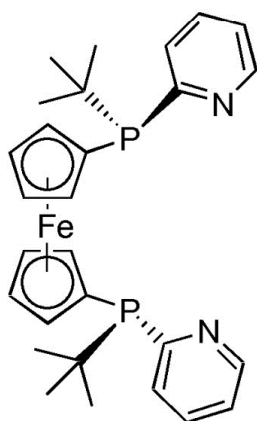
Cs: simetría especular con respecto al plano a través del átomo de Fe perpendicularmente al eje molecular;

C2: simetría doble con respecto a la rotación alrededor del átomo de Fe

- Se disponen 700 mg (1,36 mmol) del ligando de bis(2-piridil-terc-butilfosfino)ferroceno de color marrón rojizo en atmósfera de argón en un matraz de fondo redondo de 50 ml con grifo de nitrógeno y agitador magnético y se cierra con un septo. Después de la adición de 10 ml de THF, se forma una solución transparente de color rojo anaranjado. A temperatura ambiente, se añaden a la misma 2,99 ml (2,2 eq, 2,99 mmol) de una solución de borano 1 M rápidamente. Después de 2 días de agitación, todavía está presente una solución transparente de color rojo anaranjado. Un cromatograma de capa fina muestra claramente dos productos que pueden teñirse con solución acuosa de KMnO_4 . $R_{f1} = 0,15$, $R_{f2} = 0,31$, (acetato de etilo:heptano = 1:7). El aducto de borano se cromatografía dos veces con un aparato Combiflash (CombiFlash® Rf, TELEDYNE ISCO, A Teledyne Technologies Company) (5 min de heptano puro, después se deja aumentar en 40 min el contenido de acetato de etilo al 5%). En el primer pase se puede aislar el aducto de borano monosustituido que avanza rápidamente. Rendimiento: 28 mg (5,6%). En el segundo pase se obtiene el diastereómero 1-BH₃ con un rendimiento de 132 mg (17,9%) y un diastereómero que avanza algo más lento 2-BH₃ con un rendimiento de 376 mg (51%). Ambos compuestos son sólidos de color marrón anaranjado.
- 15 Subproducto monosustituido: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8,87 (m, 1H, py), 8,30 (m, 1H, py), 7,83 (m, 1H, py), 7,43 (m, 1H, py), 5,21 (m, 1H, Ferrocenyl), 4,74 (m, 1H, Ferrocenyl), 4,43 (m, 1H, Ferrocenyl), 3,82 (s, 5H, Cp⁻), 1,01 (d, J = 14,5 Hz, 9H, tBu), 1,60-0,36 (br, BH₃). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 149,4, 149,3, 135,7, 135,5, 130,5, 130,2 (Py), 75,8, 75,6, 74,1, 71,9, 71,8, 70,6, 70,4 (Ferrocenyl), 69,5 (Cp⁻), 31,5, 31,1 und 25,9 (tBu). ³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 30,3 (m(br), P-BH₃), Ausbeute: gelbes Öl, 28 mg (5,6%).
- 20 Diastereómero 1-BH₃ (Cs): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8,88 (m, 2H, py), 8,28 (m, 2H, py), 7,85 (m, 2H, py), 7,47 (m, 2H, py), 4,73 (m, 2H, Ferrocenyl), 4,67 (m, 2H, Ferrocenyl), 4,29 (m, 2H, Ferrocenyl), 3,57 (m, 2H, Ferrocenyl), 0,98 (d, J = 14,6 Hz, 18H, tBu), 1,61-0,25 (ancho, BH₃, mal resuelto). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 154,7, 153,7, 149,7, 149,6, 135,6, 135,4, 130,3, 130,0, 124,8, 124,7 (Py), 76,1, 75,6, 75,9, 75,2, 74,7, 74,6, 72,9, 72,7, 66,3 und 65,5 (Ferrocenyl), 31,4, 30,9, 25,8 und 25,7 (tBu) ³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 29,9 (d (br), J = 68,1 Hz, P-BH₃), Rendimiento: 132 mg (17,9%), sólido naranja.
- 25 Diastereómero 2-BH₃ (C2): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8,88 (m, 2H, py), 8,28 (m, 2H, py), 7,85 (m, 2H, py), 7,47 (m, 2H, py), 4,73 (m, 2H, Ferrocenyl), 4,67 (m, 2H, Ferrocenyl), 4,29 (m, 2H, Ferrocenyl), 3,57 (m, 2H, Ferrocenyl), 0,98 (d, J = 14,6 Hz, 18H, tBu), 1,61-0,25 (ancho, BH₃, mal resuelto). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 154,8, 153,9, 149,3, 149,2, 135,7, 135,6, 130,5, 130,2, 124,8 (Py), 76,3, 74,8, 74,7, 74,6, 73,2, 73,1, 66,1 und 65,3 (Ferrocenyl), 31,4, 31,0 und 25,8 (tBu). ³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 30,1 (d (br), J = 63,7 Hz, P-BH₃), Rendimiento: 376 mg (51%), sólido naranja.
- 30
- 35 Los ligandos de fosfina libres (diastereómero 1 (Cs) 8.1 y el diastereómero 2 (C2) 8.2 según la invención se pueden preparar a partir de los aductos de borano según las prescripciones siguientes.



8.1 (Cs) (Ejemplo comparativo)



8.2 (C2)

5 En un matraz de fondo redondo de 50 ml con agitador magnético purgado se pesan en atmósfera de argón 376 mg de diastereómero 2-BH₃ (C2) y se cierra con un septo. Después se añaden 7 ml de morfina absoluta y se forma una suspensión naranja, que se disuelve lentamente a 50 °C en el baño de agua dando una solución de naranja transparente. Según el cromatograma de capa fina y el RMN de ³¹P se ha convertido completamente el aducto de borano en fosfina libre después de 4 horas. Después de enfriar la solución transparente naranja, la morfina se elimina en vacío de bomba de aceite y el residuo naranja se cromatografía. La cromatografía es necesaria para separar el producto del aducto de morfina-borano. En primer lugar, el eluyente 2:1 (heptano/acetato de etilo) se libera del oxígeno disuelto haciendo pasar a través gas argón durante una hora. Un matraz de tres bocas de 250 ml con septo, nitrógeno y una columna rellena con gel de sílice 60 se cierra en la parte superior con otro septo, se purga varias veces con argón y se eluye con el eluyente. El residuo naranja se disuelve en 2-3 ml de eluyente y se aplica a la columna. La fosfina se puede cromatografiar ahora suministrando eluyente a través de la aguja de transferencia en atmósfera de argón a la columna. Por medio del color naranja del producto se puede observar fácilmente el final de la cromatografía. La solución naranja cromatografiada se transfiere con una jeringa a un matraz de nitrógeno y se libera del disolvente a alto vacío. Se obtiene un aceite amarillo, viscoso, que se solidifica lentamente. Rendimiento 312 mg (87,3%).

20 Diastereómero 2 (C2) 8.2.: ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ 8,58 (m, 2H, py), 7,72 (t,t, J = 7,8 Hz, 1,3 Hz, 2H, py), 7,02 (t,t, J = 7,6 Hz, J = 2,1 Hz, 2H, py), 6,68-6,62 (m, 2H, py), 4,93 (m, 2H, Ferrocenyl), 4,37 (m, 2H, Ferrocenyl), 3,95 (m, 4H, Ferrocenyl), 1,13 (d, J = 12,0 Hz, 18H, tBu).

25 ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163,6 und 163,4 (C), 149,6, 149,5, 134,6, 134,4, 132,6, 131,9, 122,7 (py), 78,5, 77,9, 74,0, 73,9, 73,7, 72,5, 71,7, 71,5 (Ferrocenyl), 31,8 31,6, 28,3 und 28,1 (tBu).

³¹P NMR (121 MHz, C₆D₆) δ 7,1.

HRMS (ESI) m/z⁺ calculado para C₂₈H₃₄FeN₂P₂ (M+H)⁺ 517,16197; hallado: 517,16221.

30 De forma análoga se puede preparar también el otro diastereómero-1 (Cs) 8.1. En este caso se utilizaron 318 mg de aducto de borano y, después de la cromatografía, se obtuvieron 219 mg (73%) de diastereómero-1 rojo-naranja (Cs)

8.1.

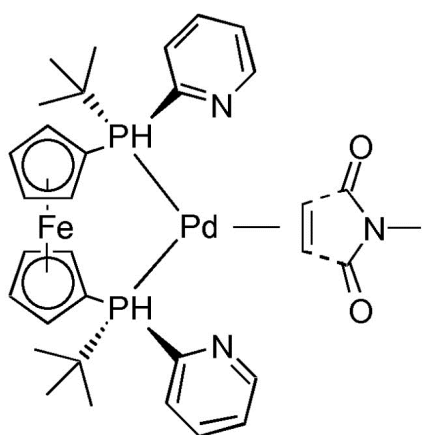
Diastereómero 1 (Cs) 8.1: ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8,63 (m, 2H, py), 7,72 (t,t, $J = 7,8$ Hz, 1,1 Hz, 2H, py), 7,04 (t,t, $J = 7,6$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 2H, py), 6,66 (m, 2H, py), 5,17 (m, 2H, Ferrocenyl), 4,17 (m, 2H, Ferrocenyl), 4,05 (m, 2H, Ferrocenyl), 3,95 (m, 2H, Ferrocenyl), 1,11 (d, $J = 12,3$ Hz, 18H, tBu).

5 ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 163,5 und 163,3 (C), 149,7, 149,6, 134,5, 134,3, 132,4, 131,8 und 122,6 (py), 77,9, 77,4, 74,1, 74,0, 73,8, 72,3, 71,5 und 71,4 (Ferrocenyl), 31,7, 31,5, 28,2 und 28,0 (tBu).
 ^{31}P NMR (121 MHz, C_6D_6) δ 7,2.

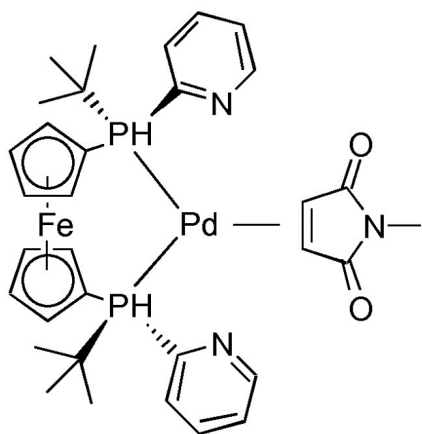
10 HRMS (ESI) m/z^+ calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{FeN}_2\text{P}_2$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$ 517,16197; hallado 517,16221.

A partir de la mezcla diastereomérica se puede determinar una relación de isómeros. 8.2:8.1 (C2:Cs) de 56:43 (espectros de RMN).

15 Preparación de los complejos de paladio K5.1 y K5.2



K5.1a y K5.1b



K5.2

20 A partir de los ligandos de fosfina diastereoméricamente puros 8.1 y 8.2 se obtienen los correspondientes complejos de paladio K5.1a y K5.1b con simetría Cs y el complejo según la invención K5.2 con simetría C1 en presencia de maleimida en heptano de la forma siguiente.

25 Complejo K5.2: Se pesan 58,1 mg (0,274 mmol) de precursor de paladio (ciclopentadienil-alil-paladio) en un matraz Schlenk de 10 ml y se disuelven en 5 ml de heptano congelado. La solución transparente roja se filtra a través de Celite a un matraz de nitrógeno de 25 ml. En un segundo matraz Schlenk en atmósfera de argón se disuelven 150 mg (0,29 mmol) de diastereómero 8.2 (C2) y 30,4 mg (0,274 mmol) de N-metilmaleimida en 6 ml de heptano. La N-metilmaleimida solo se disuelve completamente mediante calentamiento a 60 °C en el baño de agua. La solución amarilla anaranjada transparente se añade lentamente gota a gota a temperatura ambiente con la bomba de jeringa a la solución de precursor de paladio roja. La solución se aclara y, a este respecto, se forma un precipitado amarillo.

30 Al día siguiente, el precipitado se deja sedimentar y se decanta la solución sobrenadante. Después de lavar 3 veces con 1-2 ml de heptano, el precipitado se seca en la bomba de aceite. Se obtienen 200 mg (95%) de un sólido amarillo. Según el RMN de ^{31}P , a partir del ligando simétrico C2 debe haberse formado un complejo simétrico

C1, que muestra los dos dobletes característicos.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8,48 (m, 2H, py), 8,12 (m, 2H, py), 7,13 (m, 1 H, py), 7,02 (t,t, $J = 7,6$ Hz, $J = 2,3$ Hz, 1H, py), 6,63 (m, 2H, py), 5,32 (m, 1H, Ferrocenyl), 4,89 (m, 1H, Ferrocenyl), 4,45 (m, 2H, Ferrocenyl), 3,95 (m, 1H, Ferrocenyl), 3,92 (m, 2H, Ferrocenyl), 3,85 (m; 2H, Ferrocenyl), 3,44 (m; 1H, Ferrocenyl), 3,03 (s, 3H, NMe), 1,36 (d, $J = 14,9$ Hz, 9H, tBu), 1,32 (d, $J = 14,6$ Hz, 9H, tBu).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ 175,9 und 175,8 (CO), 160,2, 159,7, 158,5 und 158 (C), 149,5, 149,4, 135,6, 135,4, 135,1, 135,0, 134,8, 134,5, 133,9, 124,3, 123,9 (py), 78,6, 78,3, 76,8, 76,5, 75,0, 74,8, 74,4, 74,2, 73,8, 73,4, 72,7, 72,6, 72,5, 71,0, 70,5, 70,4 (Ferrocenyl), 52,6, 52,5, 52,2, 52,1, 51,1, 51,0, 50,7, 50,6 (maleimida), 35,5, 35,3, 35,1, 28,1, 28,0, 27,4, 27,3 (tBu), 23,5 (NMe).

^{31}P NMR (121 MHz, C_6D_6) δ 47,3 (d, $J = 16$ Hz), 46,4 (d, $J = 16$ Hz).

Complejo K5.1 (Ejemplo comparativo): La preparación de K5.1 a partir del diastereómero 8.1 se lleva a cabo de forma análoga a la preparación de K5.2.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ 8,27 (m, 2,77H, py), 7,74 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H, py), 7,62 (m, 0,77 H, py), 6,81 (t,t, $J = 7,7$ Hz, $J = 2,2$ Hz, 2H, py), 6,66 (t,t, $J = 7,7$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 0,77H, py), 6,39 (m, 2,77H, py), 4,66 (m, 0,77H, Methin), 4,49 (m, 2H, Methin), 4,42 (m, 0,77H, Methin), 4,33 (m, 2H, Methin), 4,27 (m; 2H, Methin I), 4,19 (m; 0,77H, Methin), 4,05 (m; 2,77H, Methin), 3,95 (m, 2,77H, metino), 3,10 (s, 3H, NMe), 3,03 (s, 1,21H, NMe), 1,36 (d, $J = 13,9$ Hz, 25,26H, tBu).

RMN de ^{31}P (121 MHz, C_6D_6) δ 46,9 y 46,3. Rendimiento: 46 mg, (90%), sólido amarillo.

A partir de los espectros de RMN de ^1H se deduce que el ligando 8.1 (Cs) reacciona dando dos complejos de paladio simétricos Cs diastereoméricos K5.1a y K5.1b (Cs) en la proporción 72:28 dado que la maleimida puede adoptar dos posiciones distintas. La relación se puede determinar a partir de las integrales de superficie de los grupos N-metilo a 3,10 y 3,03 ppm en el RMN de ^1H . Del mismo modo, el RMN de ^{31}P muestra dos singletes que pueden asignarse a los dos complejos diastereoméricos posibles con simetría Cs.

El ligando diastereomérico 8.2 (C2), por el contrario, conduce a un complejo uniforme con simetría C1. Por medio de la maleimida estrechamente unida en el centro metálico se pierde la simetría C2, pero un giro de 180° de la maleimida, al contrario que con el diastereómero 8.1 (Cs) no conduce a ningún isómero nuevo. En este caso, la maleimida muestra solo un singlete a 3,03 ppm en el RMN de ^1H y debido a la simetría C1 2 dobletes en el RMN de ^{31}P .

Prescripciones generales para la realización de experimentos de alta presión

Prescripciones generales de ensayo para experimentos de autoclave en viales de vidrio:

Se utiliza un reactor Parr de 300 ml. Adaptado al mismo se encuentra un bloque de aluminio de producción propia de dimensiones correspondientes que es adecuado para el calentamiento mediante un agitador magnético disponible comercialmente, por ejemplo de la empresa Heidolph. Para el interior del autoclave, se produjo una placa metálica redonda de un espesor de aproximadamente 1,5 cm que contiene 6 orificios que corresponden al diámetro exterior de los viales de vidrio. Adaptados a estos viales de vidrio, se equipan con pequeños agitadores magnéticos. Estos viales de vidrio están provistos de tapas de rosca y septos apropiados y se llenan con un aparato especial fabricado en vidrio soplado en atmósfera de argón con los reactivos, disolventes, catalizadores y aditivos apropiados. Para este fin, se llenan 6 recipientes al mismo tiempo; esto posibilita llevar a cabo 6 reacciones a la misma temperatura y la misma presión en un experimento. Después, estos frascos de vidrio se cierran con tapas de rosca y septo, y en cada caso se perfora con una pequeña cánula de jeringa del tamaño adecuado a través de los septos. Esto posibilita el intercambio de gases posteriormente en la reacción. Estos viales se colocan ahora en la placa de metal y esta se transfiere bajo argón al autoclave. El autoclave se purga con CO y se llena a temperatura ambiente con la presión de CO prevista. Después, mediante el agitador magnético con agitación magnética se calienta a la temperatura de reacción y la reacción se lleva a cabo durante el tiempo correspondiente. A continuación se enfría a temperatura ambiente y la presión se libera lentamente.

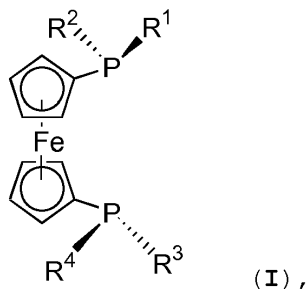
Posteriormente, el autoclave se purga con nitrógeno. Los viales se extraen del autoclave y se añade a los mismos una cantidad definida de un patrón adecuado. Se realiza un análisis de CG con el que se determinaron resultados, rendimientos y selectividades.

Analítica

Análisis CG: para el análisis CG, se utiliza un cromatógrafo Agilent GC 7890A de la empresa Agilent con una columna HP5 de 30 m. Perfil de temperatura: 35°C , 10 min; $10^\circ\text{C}/\text{min}$ a 200°C ; el volumen de inyección es de 1 μl con una división (*split*) de 50:1.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto según la fórmula (I)



en la que

R^2 , R^4 están seleccionados en cada caso independientemente entre sí de entre -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -arilo (C_6-C_{20});

los restos R^1 , R^3 representan en cada caso un resto -heteroarilo (C_3-C_{20});

R^1 , R^3 en cada caso independientemente entre sí pueden estar sustituidos con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -S-alquilo (C_1-C_{12}), -S-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -COO-alquilo (C_1-C_{12}), -COO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CONH-alquilo (C_1-C_{12}), -CONH-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CO-alquilo (C_1-C_{12}), -CO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -N[alquilo (C_1-C_{12})]₂, -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, halógeno;

y

R^2 , R^4 , en caso de que representen -alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}) o -arilo (C_6-C_{20}), pueden estar sustituidos en cada caso independientemente entre sí con uno o varios sustituyentes seleccionados de entre alquilo (C_1-C_{12}), -cicloalquilo (C_3-C_{12}), -heterocicloalquilo (C_3-C_{12}), -O-alquilo (C_1-C_{12}), -O-alquil (C_1-C_{12})-arilo (C_6-C_{20}), -O-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -S-alquilo (C_1-C_{12}), -S-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -COO-alquilo (C_1-C_{12}), -COO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CONH-alquilo (C_1-C_{12}), -CONH-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -CO-alquilo (C_1-C_{12}), -CO-cicloalquilo (C_3-C_{12}), -N[alquilo (C_1-C_{12})]₂, -arilo (C_6-C_{20}), -aril (C_6-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -aril (C_6-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroarilo (C_3-C_{20}), -heteroaril (C_3-C_{20})-alquilo (C_1-C_{12}), -heteroaril (C_3-C_{20})-O-alquilo (C_1-C_{12}), -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, halógeno.

2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que R^2 , R^4 están seleccionados en cada caso independientemente entre sí de entre -alquilo (C_1-C_{12}), ciclohexilo y fenilo.

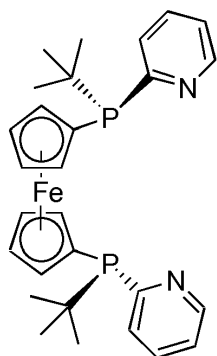
3. Compuesto según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que R^1 , R^3 representan en cada caso un resto heteroarilo con cinco a diez átomos de anillo.

4. Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R^1 , R^3 están seleccionado en cada caso independientemente entre sí de entre furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, furazanilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazinilo, benzofuranilo, indolilo, isoindolilo, bencimidazolilo, quinolilo, isoquinolilo.

5. Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R^1 , R^3 representan en cada caso piridilo.

6. Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R^1 , R^3 representan en cada caso restos idénticos y R^2 y R^4 representan en cada caso restos idénticos.

7. Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, según la fórmula (1)



(1) .

8. Complejo que comprende Pd y un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 5 9. Procedimiento que comprende las etapas de procedimiento siguientes:
- a) disponer un compuesto etilénicamente insaturado;
- 10 b) añadir un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7 y un compuesto que comprende Pd,
o añadir un complejo según la reivindicación 8;
- c) añadir un alcohol;
- 15 d) alimentar CO;
- e) calentar la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar el compuesto etilénicamente insaturado para dar un éster.
- 20 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto etilénicamente insaturado comprende de 2 a 30 átomos de carbono y opcionalmente uno o varios grupos funcionales seleccionados de entre grupos carboxilo, tiocarboxilo, sulfuro, sulfinilo, anhídrido de ácido carboxílico, imida, éster de ácido carboxílico, éster de ácido sulfónico, carbamoilo, sulfamoilo, ciano, carbonilo, carbonotioilo, hidroxilo, sulfhidrilo, amino, éter, tioéter, arilo, heteroarilo o sililo y/o sustituyentes de halógeno.
- 25 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 y 10, en el que el compuesto etilénicamente insaturado se selecciona de entre eteno, propeno, 1-buteno, *cis* y/o *trans*-2-buteno, isobuteno, 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, y mezclas de los mismos.
- 30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el compuesto etilénicamente insaturado comprende de 6 a 22 átomos de carbono.
- 35 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el compuesto que comprende Pd se selecciona en la etapa b) del procedimiento de entre dicloruro de paladio, acetilacetato de paladio (II), acetato de paladio (II), dicloro(1,5-ciclooctadieno)paladio (II), bis (dibencilidenaacetona)paladio, bis(acetonitrilo)dicloropaladio (II), dicloruro de paladio (cinamilo).
- 40 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el alcohol se selecciona en la etapa c) del procedimiento de entre metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-propanol, terc-butanol, 3-pentanol, ciclohexanol, fenol y mezclas de los mismos.
15. Uso de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7 o de un complejo según la reivindicación 8 para la catálisis de una reacción de alcoxycarbonilación.