



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 810**

51 Int. Cl.:
C07F 9/6568 (2006.01)
C07F 9/6571 (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01)
C07C 67/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02800574 .2**
86 Fecha de presentación : **26.09.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1434781**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2004**

54 Título: **Difosfina.**

30 Prioridad: **02.10.2001 DE 101 48 712**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Sava, Xavier;**
Slany, Michael y
Röper, Michael

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 269 810 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).

ES 2 269 810 T3

DESCRIPCIÓN

Difosfina.

5 La presente invención se refiere a una difosfina de la fórmula



10 en la que

R¹ significa un radical bivalente, que representa, junto con el átomo de fósforo, con el que está enlazado, un grupo insustituido o sustituido de 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo o un derivado del mismo, en el que uno o varios de los átomos de carbono están reemplazados por heteroátomos,

15 R², R³ significan, independientemente entre sí, un radical monovalente con 1 hasta 20 átomos de carbono o un radical conjunto, divalente, con 2 hasta 20 átomos de carbono,

n significa 4 o 5

20 y sus mezclas.

La invención se refiere además a un sistema, adecuado como catalizador para la carbonilación, que contiene paladio o un compuesto de paladio y una difosfina de este tipo, así como a un procedimiento para la carbonilación de un dieno conjugado en presencia de un sistema de este tipo.

30 Los ácidos alquenocarboxílicos y sus derivados representan productos intermedios importantes en la síntesis orgánica, por ejemplo de productos activos y de polímeros. De este modo puede hacerse reaccionar, por ejemplo, el ácido pentenoico o sus derivados, tales como los ésteres, mediante una funcionalización ulterior para dar derivados del ácido adípico o derivados del ácido 6-aminocaprónico. El ácido adípico y el ácido 6-aminocaprónico representan compuestos de partida importantes para la obtención de polímeros industrialmente significativos, especialmente poliamidas.

35 Los procedimientos para la obtención de los derivados de los ácidos alquenocarboxílicos mediante carbonilación de dienos conjugados en presencia de un compuesto que contenga grupos hidroxilo en fase líquida, en presencia de un sistema adecuado como catalizador para la carbonilación, que contiene un compuesto de paladio y un ligando de fósforo orgánico multidentado, son conocidos por ejemplo por las publicaciones EP 273 489 A1 o EP 495 547 A2.

40 El inconveniente de estos procedimientos consiste en que el paladio se deposita en forma de metal y, por lo tanto, se elimina del sistema catalíticamente activo. Además el paladio metálico sólo puede recuperarse de una manera industrialmente costosa a partir de la mezcla de la reacción.

45 Se sabe, por la publicación WO 98/42717, que puede aumentarse la actividad durante la carbonilación de olefinas en presencia de sistemas adecuados como catalizador, que contengan paladio o un compuesto de paladio y un ligando de fósforo orgánico multidentado, si se emplea como ligando de fósforo orgánico multidentado una difosfina de la fórmula R¹>P-R²-PR³R⁴, en la que R¹ significa un grupo insustituido o sustituido 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo, R² significa un grupo de puente, R³, R⁴ significan, independientemente entre sí, un radical monovalente con 1 hasta 20 átomos de carbono o en conjunto un radical divalente con 2 hasta 20 átomos de carbono. En concreto se ha citado como R² únicamente el grupo 1,2-etano y el grupo 1,3-propano. Tales difosfinas conducirían, según los ejemplos citados en la publicación WO 98/42717, en el caso de la carbonilación del etileno, del propeno, de las alfa-olefinas con 50 14 átomos de carbono y del 3-pentenoato de metilo a elevadas actividades o selectividades. Sin embargo si se emplea un sistema de este tipo sobre dienos conjugados, tal como el 1,3-butadieno, la selectividad se empeora de una manera más drástica que en el caso de la publicación EP 273 489 A1 citada ya más arriba.

55 La presente invención tenía como tarea poner a disposición un sistema, adecuado como catalizador para la carbonilación, que contenga un compuesto de paladio y un ligando de fósforo orgánico multidentado, que posibilite la carbonilación de un dieno conjugado en presencia de un compuesto que contenga grupos hidroxilo en fase líquida, con buenos rendimientos, elevadas selectividades y con una separación reducida de paladio, de manera técnicamente sencilla y económica.

60 Por lo tanto, se ha encontrado la difosfina citada al principio, un sistema adecuado como catalizador para la carbonilación, que contiene paladio o un compuesto de paladio y una difosfina de este tipo, así como un procedimiento para la carbonilación de un dieno conjugado en presencia de un sistema de este tipo.

65 Según la invención, R¹ significa un radical bivalente, que junto con el átomo de fósforo, con el que está enlazado, representa un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo o un derivado del mismo, en el que uno o varios átomos de carbono están reemplazados por heteroátomos. Para comprender mejor la presente invención se indicará que el triciclo[3.3.1.1{3,7}]decano es el nombre sistemático para el compuesto conocido en general como "adamantano".

ES 2 269 810 T3

En una forma ventajosa de realización, R¹ puede representar junto con el átomo de fósforo, con el que está enlazado, un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo insustituido.

5 En una forma ventajosa de realización, R¹ puede significar junto con el átomo de fósforo, con el que está enlazado, un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo sustituido, preferentemente en una o varias de las posiciones 1, 3, 5 o 7 por un radical monovalente R⁴. Como R⁴ entra en consideración, ventajosamente, un radical con 1 hasta 20 átomos de carbono, tal como metilo, trifluórmtilo; etoxi, fenilo o 4-dodecifenilo. En una forma de realización especialmente preferente, cada una de las posiciones 1, 3, 5 y 7 puede estar sustituida por radicales R⁴ iguales o diferentes.

10 Ventajosamente, pueden estar reemplazados en la estructura de R¹ uno o varios átomos de carbono por heteroátomos, especialmente por oxígeno o azufre, preferentemente en la posición 6, 9 y 10.

En una forma preferente de realización, entra en consideración como R¹ junto con el átomo de fósforo, con el que está enlazado, el grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxoadamantilo.

15 Según la invención, cada uno de los grupos R² y R³ puede significar, independientemente entre sí, un radical monovalente con 1 hasta 20 átomos de carbono, tal como alquilo, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo, ciclohexilo, tal como arilo, por ejemplo fenilo, o,o-di(t-butoxi)fenilo, tal como heteroarilo, por ejemplo piridilo, tal como heterohidrocarbilo insustituido o sustituido, por ejemplo trimetilsililo, o tal como alcoxi, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi, n-butoxi, i-butoxi, s-butoxi, t-butoxi.

20 Del mismo modo, R² y R³ pueden formar un radical divalente conjunto con 2 hasta 20 átomos de carbono tal como 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,3-ciclooctileno, 1,4-ciclooctileno. Preferentemente R² y R³ pueden formar junto con el átomo de fósforo, con el que están enlazados, conjuntamente un grupo 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo con las formas de realización ya descritas para R¹. En una forma de realización especialmente preferente, R² y R³ forman, en conjunto, un grupo idéntico a R¹.

Según la invención, n significa 4 o 5.

30 En una forma preferente de realización, n significa 4.

En otra forma de realización preferente, n significa 5.

35 Las difosfinas especialmente preferentes son aquellas elegidas entre el grupo formado por 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano, 1,4-P,P'-di-perflúor-(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano, 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluor-metil)-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano, preferentemente 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano.

40 Las difosfinas especialmente preferentes son aquellas elegidas entre el grupo formado por 1,5-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano, 1,5-P,P'-di-perflúor-(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano, 1,5-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluor-metil)-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano, preferentemente 1,5-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano.

45 La obtención puede llevarse a cabo de manera similar a la del procedimiento descrito en la publicación WO 98/42717, por ejemplo para 1,2-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-etano o 1,3-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-propano. De este modo puede obtenerse, por ejemplo, el 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano mediante reacción de 2,4-pentanodiona con 1,4-difosfinobutano o, por ejemplo, 1,5-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano mediante reacción de 2,4-pentanodiona con 1,5-difosfinopentano. Las difosfinas asimétricas pueden prepararse, por ejemplo, empleándose un 1,4-difosfino-butano o un 1,5-difosfinopentano con un grupo fosfino primario y con un grupo fosfino terciario. Alternativamente pueden prepararse mediante reacción de un 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decano con otra monofosfina secundaria o según otros procedimientos conocidos.

50 Las difosfinas sustituidas pueden prepararse, por ejemplo, empleándose 2,4-pentanodionas sustituidas, tal como la perflúor-2,4-pentanodiona o la 1,1,1,5,5,5-hexaflúor-2,4-pentanodiona, en la reacción con 1,4-difosfinobutano o 1,5-difosfinopentano.

Según la invención, el sistema adecuado como catalizador para la carbonilación contiene

60 (I) paladio o un compuesto de paladio y

(II) una de las difosfinas ya descritas.

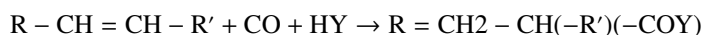
65 En este caso, puede emplearse como componente (II) una difosfina determinada, según la invención, o una mezcla de tales difosfinas.

ES 2 269 810 T3

Del mismo modo, es posible emplear una difosfina determinada, según la invención, con otra difosfina o con una mezcla de tales difosfinas diferentes, o una mezcla de la difosfina según la invención con otra difosfina o con una mezcla de tales difosfinas diferentes.

5 En el sentido de la presente invención se empleará la expresión “difosfina” de manera conjunta para una difosfina determinada o para una mezcla de difosfinas.

El sistema, según la invención, puede emplearse como catalizador para la carbonilación, como se ha descrito en las publicaciones EP 273 489 A1, EP 495 547 A2 o WO 98/42717; especialmente en las diversas reacciones en las que se añade monóxido de carbono sobre un compuesto insaturado, preferentemente un doble enlace olefínico. Tales reacciones pueden representarse esquemáticamente según las ecuaciones



15 donde

Y significa H, OH, OR”, NR””, R””

20 R, R’, R”, R””, R”” significan restos orgánicos.

El sistema, según la invención, puede emplearse por lo tanto, por ejemplo, en reacciones de hidroformilación, en reacciones de hidrocarboxilación, en reacciones de hidroesterificación, en reacciones de hidroamidación. Se ha revelado como especialmente ventajoso el sistema según la invención en las reacciones de hidrocarboxilación y en las reacciones de hidroesterificación.

Como compuestos insaturados entran en consideración, ventajosamente, dienos conjugados, es decir compuestos orgánicos, que contienen la estructura



significando R^x, R^y un radical monovalente,

35 especialmente compuestos no cíclicos tales como el 1,3-butadieno, el 2-metil-1,3-butadieno, el 1,3-pentadieno, el 1,3-hexadieno, el 2,4-hexadieno, el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, preferentemente el 1,3-butadieno.

En los compuestos insaturados, preferentemente los dienos conjugados pueden estar substituidos uno o varios átomos de hidrógeno por otros átomos, tales como átomos de halógeno o grupos de átomos, tales como grupos hidroxilo, grupos ciano, grupos metoxi o etoxi, grupos amino, tales como grupos dimetilamino o dietilamino, grupos carboxilo, grupos éster.

En una forma especialmente preferente de realización, pueden obtenerse ácidos alqueno-carboxílicos mediante hidrocarboxilación de tales dienos conjugados, por ejemplo a partir de los ácidos 1,3-butadieno-pentenoicos, tal como el ácido cis-2-pentenoico, el ácido trans-2-pentenoico, el ácido cis-3-pentenoico, el ácido trans-3-pentenoico, el ácido 4-pentenoico.

En una forma especialmente preferente de realización, pueden obtenerse ésteres de ácidos alqueno-carboxílicos mediante hidroesterificación de tales dienos conjugados, por ejemplo a partir de ésteres de los ácidos 1,3-butadieno-pentenoicos tales como el éster del ácido cis-2-pentenoico, el éster del ácido trans-2-pentenoico, el éster del ácido cis-3-pentenoico, el éster del ácido trans-3-pentenoico, el éster del ácido 4-pentenoico.

En tales reacciones de carbonilación pueden emplearse otros componentes tales como correactivos o diluyentes líquidos. Del mismo modo pueden emplearse aniones como contraiones con respecto al catión de paladio empleado en el caso de los compuestos del paladio. Ejemplos a este respecto abarcan aniones, cuyas bases conjugadas con un ácido con un valor pKa, medido en agua a 18°C, sea menor que 6, preferentemente menor que 4. Tales aniones no coordinan con el paladio o sólo lo hacen en pequeña proporción, es decir que no existe o que únicamente existe una pequeña interacción entre el anión y el catión de paladio. Los catalizadores, que contienen un anión de este tipo, presentan, en general, una buena actividad.

Los aniones adecuados abarcan aniones que se derivan de los ácidos de Brönstedt, tales como el ácido fosfórico o el ácido sulfúrico, preferentemente de los ácidos carboxílicos, de los ácidos carboxílicos halogenados o de los ácidos sulfónicos, tales como el ácido metanosulfónico, el ácido trifluorometanosulfónico o el ácido p-toluenosulfónico. Son preferentes los aniones que se deriven de los ácidos carboxílicos, constituidos por el ácido 2,6-diclorobenzoico, el ácido 2,6-dimetoxibenzoico y el ácido 2,4,6-trimetilbenzoico.

Del mismo modo, pueden emplearse aniones complejos, por ejemplo aquellos aniones que se utilicen como combinaciones de un ácido de Lewis, tal como BF₃, B(C₆F₅)₃, AlCl₃, SnF₂, Sn(CF₃SO₃)₂, SnCl₂ o GeCl₂, con un ácido

ES 2 269 810 T3

protónico, preferentemente con aquel con un valor pKa menor que 5, tal como un ácido sulfónico, como $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, o un ácido hidrácido halogenado, tal como HF, HCl, o una combinación de un ácido de Lewis con un alcohol. Ejemplos de tales aniones complejos son BF_4^- , SnCl_3^- , $[\text{SnCl}_2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ y PF_6^- .

5 Las carbonilaciones pueden llevarse a cabo ventajosamente a una temperatura en el intervalo desde 30 hasta 200°C, preferentemente desde 50 hasta 180°C. La presión puede variar dentro de amplios límites. Ventajosamente la presión puede encontrarse en un intervalo desde 1 hasta 200 bares, especialmente en el intervalo desde 5 hasta 90 bares. En este caso entra en consideración especialmente una presión tal que la carbonilación tenga lugar ventajosamente en fase líquida.

10 El monóxido de carbono puede emplearse, ventajosamente, en un exceso molar frente al "HY".

15 El compuesto "HY" puede emplearse, ventajosamente, en relación molar frente al compuesto insaturado en el intervalo desde 10:1 hasta 1:10, preferentemente en el intervalo desde 5:1 hasta 1:5, especialmente en el intervalo desde 2:1 hasta 1:2.

20 La cantidad de catalizador no es crítica en sí misma y puede variar dentro de amplios límites. En general se ha revelado como ventajosa una cantidad comprendida en el intervalo desde 10^{-8} hasta 10^{-1} , preferentemente desde 10^{-7} hasta 10^{-2} átomos mol de paladio por mol de compuesto insaturado.

Para la obtención del sistema según la invención, la cantidad molar del componente (II) puede ser, en general, algo mayor que la cantidad molar del paladio o que la cantidad del catión de paladio.

25 Se ha revelado como especialmente ventajoso una proporción molar entre ligando y paladio en el intervalo desde 0,5 hasta 10.

En el caso de sistemas especialmente activos entra en consideración un empleo equimolar de difosfina y de paladio.

30 Ventajosamente, la proporción molar entre ligando y paladio puede encontrarse en el intervalo de 1 hasta 3, preferentemente de 1 hasta 2.

En el caso en que esté presente oxígeno podrá ser ventajosa una cantidad ligeramente mayor.

35 La cantidad de la fuente de aniones puede encontrarse ventajosamente en el intervalo desde 0,5 hasta 200, preferentemente desde 1 hasta 80 moles, por mol de paladio. En el procedimiento según la invención, los productos de partida y el producto de la reacción de carbonilación pueden actuar como diluyente líquido. En tal caso podrá ser innecesario el empleo de otro diluyente líquido. Ventajosamente entra en consideración el empleo de otro diluyente líquido, tal como el de un hidrocarburo, por ejemplo el de un alcano, tal como el de un alcano ramificado o no ramificado, o el de un éter, tal como el 2,5,8-trioxanonano (diglimo), el dietiléter, el difeniléter o el anisol, de una sulfona, tal como el sulfolano, o de un hidrocarburo aromático, tal como el tolueno.

40 Los correactivos adecuados durante la carbonilación abarcan compuestos que contienen un centro nucleófilo y un átomo de hidrógeno lábil.

45 Como compuestos nucleófilos preferentes entran en consideración el hidrógeno molecular, el agua, los alcoholes, tales como los monoalcoholes, por ejemplo el metanol, el etanol, el i-propanol, el n-propanol, el 1-n-butanol, el s-butanol, el t-butanol, el i-butanol, tales como los polialcoholes, por ejemplo el etilenglicol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, la glicerina, los tioles, las aminas primarias y secundarias, las poliaminas, las amidas y las poliamidas, tales como la dietilamina, la N,N-dimetiletildiamina, los alcoholes aromáticos, ácidos carboxílicos, tal como el ácido acético, el ácido píválico y el ácido propiónico, especialmente oxígeno molecular, monoalcoholes con 1 hasta 6 átomos de carbono, dialcoholes con 2 hasta 6 átomos de carbono, de forma especialmente preferente monoalcoholes con 1 hasta 6 átomos de carbono, tales como el metanol, el etanol, el i-propanol, el n-propanol, el 1-n-butanol, el s-butanol, el t-butanol, el i-butanol.

55 El empleo de tales monoalcoholes posibilita la obtención de productos intermedios valiosos, tales como el cis-2-pentenoato de metilo, el trans-2-pentenoato de metilo, el cis-3-pentenoato de metilo, el trans-3-pentenoato de metilo, el 4-pentenoato de metilo. Estos productos intermedios pueden emplearse por ejemplo, como ya se ha indicado al principio, en la obtención de polímeros, especialmente de poliamida 6 y de poliamida 66.

60 Otro grupo de correactivos preferentes abarca los alquilfenoles, conteniendo uno o varios de los grupos alquilo, enlazados con la parte fenol, preferentemente hasta 30, especialmente desde 6 hasta 22 átomos de carbono. La carbonilación descrita conduce en este caso a ésteres de alquilfenilo, que pueden encontrar aplicación en agentes lubricantes sintéticos, por ejemplo en aplicaciones industriales o en el sector del automóvil.

65 La invención se explicará con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes, no limitativos.

ES 2 269 810 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Se cargaron, en un autoclave de 270 ml con agitador magnético, 107 g de difeniléter, 20 ml de metanol, 20 ml de butadieno, 0,5 mmoles de acetato de paladio, 1 mmol de 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo [3.3.1.1{3,7}]decil)-butano y 30 mmoles del ácido 2,4,6-trimetilbenzoico bajo atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y tras compresión de 40 bares de monóxido de carbono se calentó hasta 150°C. Una vez que se alcanzó esta temperatura se mantuvo constante la presión mediante recompresión de monóxido de carbono durante 10 horas. Tras la refrigeración y la descompresión del autoclave se extrajo la solución de la reacción. Se trataba de una solución amarillo claro sin precipitado de paladio. La conversión y la selectividad de los diversos productos de la solución se midieron mediante análisis por cromatografía gaseosa GC.

La conversión en butadieno fue del 82%, la selectividad con respecto al pentenoato de metilo del 80,5%.

Ejemplo comparativo A

Se repitió el ejemplo 1 con 1 mmol de 1,3-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-propano en lugar de 1 mmol de 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano. La solución de la reacción era amarillo claro sin precipitado de paladio.

La conversión en butadieno fue del 81%, la selectividad en pentenoato de metilo del 22,8%.

Ejemplo comparativo B

Se repitió el ejemplo 1 con 1 mmol de 1,4-bis(difenilfosfino)-butano en lugar de 1 mmol de 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano. Tras la reacción la mezcla de la reacción contenía un precipitado negro de paladio. La conversión en butadieno fue del 97%, la selectividad en pentenoato de metilo del 68,8%.

Ejemplo comparativo C

Se repitió el ejemplo 1 con 1 mmol de 1,3-bis(diciclohexilfosfino)-etano en lugar de 1 mmol de 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo [3.3.1.1{3,7}]decil)-butano y con 5 mmoles del ácido 2,4,6-trimetilbenzoico en lugar de 30 mmoles. La solución de la reacción era, tras la reacción, amarillo claro sin precipitación de paladio.

La conversión en butadieno fue del 55%, la selectividad con respecto al pentenoato de metilo del 8,9%.

Ejemplo comparativo D

Se repitió el ejemplo 1 con 1 mmol de 1,3-bis(1,5-ciclooctilfosfino)propano en lugar de 1 mmol de 1,4-P,P'-di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano. Tras la reacción la mezcla de la reacción contenía un precipitado negro de paladio.

La conversión en butadieno fue del 73%, la selectividad con respecto al pentenoato de metilo del 64,5%.

ES 2 269 810 T3

REIVINDICACIONES

1. Difosfina de la fórmula

5



en la que

10 R^1 significa un radical bivalente, que representa, junto con el átomo de fósforo, con el que está enlazado, un grupo insustituido o sustituido de 2-fosfa-triciclo[3.3.1.1{3,7}]decilo o un derivado del mismo, en el que uno o varios de los átomos de carbono están reemplazados por heteroátomos,

15 R^2, R^3 significan, independientemente entre sí, un radical monovalente con 1 hasta 20 átomos de carbono o un radical conjunto divalente con 2 hasta 20 átomos de carbono,

n significa 4 o 5

y sus mezclas.

20 2. Difosfina según la reivindicación 1, en la que R^1 está sustituido en una o varias posiciones 1, 3, 5 o 7 por un radical monovalente R^4 con 1 hasta 20 átomos de carbono.

25 3. Difosfina según la reivindicación 2, en la que R^4 es un radical elegido entre el grupo formado por metilo, trifluórmethyl, etoxi, fenilo y 4-dodecifenilo.

4. Difosfina según las reivindicaciones 1 a 3, en la que R^1 está sustituido en cada una de las posiciones 1, 3, 5 y 7 por radicales R^4 , preferentemente iguales.

30 5. Difosfina según las reivindicaciones 1 a 4, en la que R^1 porta oxígeno o azufre en la estructura, preferentemente en la posición 6, 9 y 10.

6. Difosfina según las reivindicaciones 1 a 5, en la que R^1 es un grupo 2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxoadamantilo.

35 7. Difosfina según las reivindicaciones 1 a 6, en la que R^2 y R^3 significan, conjuntamente, un grupo R^1 según una de las reivindicaciones 1 a 6, preferentemente un grupo idéntico a R^1 .

8. Difosfina según las reivindicaciones 1 a 7, en la que n significa 4.

40 9. Difosfina según las reivindicaciones 1 a 7, en la que n significa 5.

45 10. Difosfina según la reivindicación 1, elegida entre el grupo constituido por 1,4- P,P' -di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano, 1,4- P,P' -di-perflúor-(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo [3.3.1.1{3,7}]decil)-butano, 1,4- P,P' -di(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluórmethyl)-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano, preferentemente 1,4- P,P' -di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-butano.

50 11. Difosfina según la reivindicación 1, elegida entre el grupo constituido por 1,5- P,P' -di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano, 1,5- P,P' -di-perflúor-(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo [3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano, 1,5- P,P' -di(2-fosfa-1,3,5,7-tetra(trifluórmethyl)-6,9,10-trioxatriciclo-[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano, preferentemente 1,5- P,P' -di(2-fosfa-1,3,5,7-tetrametil-6,9,10-trioxatriciclo[3.3.1.1{3,7}]decil)-pentano.

12. Sistema adecuado como catalizador para la carbonilación que contiene

55 (I) paladio o un compuesto de paladio y

(II) una difosfina según las reivindicaciones 1 a 11.

60 13. Procedimiento para la obtención de un ácido alquenocarboxílico o de uno de sus derivados mediante carbonilación de un dieno conjugado en presencia de un compuesto que contiene grupos hidroxilo en fase líquida, **caracterizado** porque la carbonilación se lleva a cabo en presencia de un sistema, adecuado como catalizador para la carbonilación, constituido por

(I) paladio o un compuesto de paladio y

65 (II) una difosfina según las reivindicaciones 1 a 11.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que como dieno conjugado se emplea el 1,3-butadieno obteniéndose ácido pentenoico o uno de sus derivados, preferentemente el éster del ácido pentenoico.