

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 736**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/22** (2006.01)

**C07C 263/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2011 E 11746221 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 2603319**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de uretanos**

30 Prioridad:

**12.08.2010 DE 102010039250**

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

**29.12.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Str. 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**GÄRTNER, FELIX;  
JACOB, ANDREAS;  
SUNDERMEYER, JÖRG;  
KLEIN, STEPHAN y  
WERSHOFEN, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

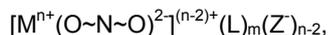
**ES 2 525 736 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de uretanos

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de uretanos o ureas o mezclas de uretanos y ureas mediante carbonilación oxidativa de aminas orgánicas en presencia de monóxido de carbono, oxígeno y de un catalizador, en el que como catalizador se usa un complejo de metal de transición que contiene la característica de estructura



en la que M designa Co, y el procedimiento se realiza en condiciones de reacción libres de halógeno. La invención se refiere además al uso de complejos de metal de transición que contienen la característica de estructura anterior como catalizadores en la preparación de uretanos o ureas o mezclas de uretanos y ureas.

Una etapa de reacción en la preparación de isocianatos, uretanos (que se designan también como carbamatos) y también ureas a escala industrial es la reacción de la correspondiente amina primaria con fosgeno. Según esto se producen grandes cantidades de cloruro de hidrógeno como producto de acoplamiento, que deben desecharse o deben usarse posteriormente de manera relativamente costosa en procedimientos acoplados. Por parte de la industria existe por tanto gran interés en el desarrollo de procedimientos de síntesis no acoplados que pasen sin el uso de fosgeno y eviten el producto de acoplamiento cloruro de hidrógeno.

Ottmann y col. (documento de patente estadounidense 3 481 967) describen un procedimiento para la preparación de isocianatos aromáticos en el que pueden usarse nitrocompuestos aromáticos y monóxido de carbono en presencia de catalizadores de metal de transición. Estos catalizadores de metal de transición comprenden yoduro de cobalto y tetracloruro de titanio. Los procedimientos que pueden usarse industrialmente deben caracterizarse sin embargo por un alto rendimiento y una selectividad de a ser posible por encima del 90 %, para que puedan usarse con éxito. Estos requerimientos pudieron cumplirse hasta ahora únicamente por procedimientos de la carbonilación reductora, que parten de nitrocompuestos aromáticos y usan catalizadores de metales nobles caros (B. K. Nefedov, V. I. Manov-Yuvenskii, S. S. Novikov, Doklady Chem. (Proc. Acad. Sci. USSR), 234, (1977), 347.). En la mayoría de los casos es difícil recuperar los catalizadores de metales nobles, de modo que estos procedimientos observados desde el punto de vista económico no son sostenibles.

En el documento WO 2006 131381 A1 se da a conocer la carbonilación reductora de nitrocompuestos aromáticos en presencia de alcoholes y promotores ácidos para la obtención de uretanos. La necesidad del uso de promotores ácidos es un inconveniente. La carbonilación reductora de nitrocompuestos aromáticos con complejos de cobalto económicamente de buen precio discurre en ausencia de anilina únicamente de manera muy lenta. No se obtiene una buena *Turn-Over-Frequency*, frecuencia de conversión (TOF). Sólo cuando se ha formado anilina o un compuesto amino aromático a partir del nitrocompuesto aromático, CO y protones como producto intermedio, aumenta la velocidad de reacción de la conversión del nitrocompuesto aromático en el carbamato. Es desventajoso de la solicitud de patente mencionada que los mejores resultados se obtienen cuando los componentes anilina y nitrocompuesto aromático se encuentran en la proporción molar 2 : 1. El mezclado de aminas aromáticas y nitrocompuestos aromáticos sin embargo no es posible siempre sin más. Así se sabe por ejemplo suficientemente que la estabilidad térmica de dinitrotolueno en presencia de aminas disminuye, lo que puede conducir a riesgos de seguridad.

Por tanto, la investigación industrial y científica se ha concentrado de manera muy predominante en el desarrollo de procedimientos en los que se convierten compuestos amino aromáticos en presencia de monóxido de carbono y de un compuesto orgánico que contiene grupos hidroxilo mediante carbonilación oxidativa en presencia de oxígeno en N-ariluretanos, que pueden transformarse en otra etapa de procedimiento en los correspondientes N-arilisocianatos.

Un ejemplo de ello es la patente estadounidense 4 266 070, en la que se hacen reaccionar aminas aromáticas en presencia de  $Co_2(CO)_8$  como catalizador, de un compuesto orgánico que contiene grupos hidroxilo y de un componente orgánico insaturado. Este último es necesario para garantizar altas selectividades. Además se indica expresamente que no se usa ningún agente de oxidación, tal como por ejemplo oxígeno.

Benedini y col. usaron por primera vez  $[Co^{II}(Salen)]$  (Salen = N,N'-disaliciliden-etilendiamina) como catalizador para transformar aminas primarias aromáticas o alifáticas en presencia de metanol en los correspondientes uretanos o las correspondientes ureas (F. Benedini, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, J. Mol. Catal, 1986, 34, 155 - 161; G. Maddinelli, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, J. Mol. Catal, 1987, 39, 71 - 77). Son desventajosos en este procedimiento sobre todo los largos tiempos de reacción de hasta 48 horas como también las concentraciones de catalizador inmensamente altas (hasta el 20 % en mol). Las selectividades son de moderadas a buenas, obteniéndose por regla general una mezcla de productos de los correspondientes uretanos y las correspondientes ureas.

En la patente estadounidense 5 194 660, que describe la carbonilación oxidativa de aminas aromáticas en presencia de monóxido de carbono y de un compuesto orgánico que contiene grupos hidroxilo así como oxígeno como agente de oxidación, se da a conocer el uso de catalizadores de complejos de metal de transición, que están constituidos por metal central y ligandos macrocíclicos. Estos últimos son preferentemente ligandos tetradentados del grupo de

las porfirinas, ftalocianinas o bases de Schiff. En los ligandos del grupo de las bases de Schiff se da a conocer también la sexta-denticidad (o aún más alta) (columna 7, líneas 9 - 11). A los inconvenientes de este procedimiento puede pertenecer el uso de cantidades grandes de haluro de metal alcalino, en la mayoría de los casos yoduro de sodio, como promotor. El metal alcalino se usa a este respecto en exceso con respecto al propio catalizador (véanse los ejemplos). Debido a las grandes cantidades de halógeno, otro punto débil de este procedimiento son problemas de corrosión que probablemente no van a controlarse.

Por tanto, se planteó el objetivo de facilitar un procedimiento para la preparación de uretanos y/o ureas mediante carbonilación oxidativa de las correspondientes aminas primarias en presencia de oxígeno, que se caracterizara por altos rendimientos y selectividades prescindiendo de promotores que contuvieran halógeno.

El objetivo se solucionó mediante un procedimiento para la preparación de uretanos o ureas o mezclas de uretanos y ureas mediante carbonilación oxidativa de aminas orgánicas que contienen grupos amino primarios en presencia de monóxido de carbono, oxígeno y de un catalizador, en el que como catalizador se usa un complejo de metal de transición, preferentemente un complejo de metal de transición de un solo núcleo, que contiene la característica de estructura  $[M^{n+}(O\sim N\sim O)^2]^{(n-2)+}(L)_m(Z)^{n-2}$ , en la que

M designa Co,

n es = 2 o 3;

$(O\sim N\sim O)^{2-}$  representa un ligando de quelato tridentado, dianiónico, preferentemente libre de halógeno, que coordina con M a través de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno,

L representa un ligando neutro;

es m = 0, 1, 2 o 3;

Z<sup>-</sup> representa un ligando monoaniónico excepto haluro (véase a continuación para detalles);

y

el procedimiento se realiza en condiciones de reacción libres de halógeno, que se explican a continuación aún en detalle.

La nomenclatura de los grupos del sistema periódico se realiza en esta solicitud según la recomendación de la IUPAC de 1988 (véase G. J. Leigh, Nomenclature of Inorganic Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Londres, 1990, página 282). Para los términos "denticidad", "ligando de quelato" y "nucleidad" de complejos véase Hollemann, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101ª edición, Walter de Gruyter & Co. Berlín, 1995, página 1206, 1208 a 1211.

La invención se refiere en particular además a un procedimiento en el que el ligando neutro L se selecciona del grupo que está constituido por:

agua, compuestos aza-aromáticos, aminas cíclicas o acíclicas, amidas de ácido carboxílico cíclicas o acíclicas, ésteres de ácido carboxílico cíclicos o acíclicos, cetonas cíclicas o acíclicas, cetiminas cíclicas o acíclicas, éteres alifáticos, alcoholes alifáticos o aromáticos, sulfóxidos, organocarbonatos cíclicos o acíclicos, nitrilos, prefiriéndose representantes libres de halógeno de las clases de compuestos mencionadas.

Además, la invención se refiere a un procedimiento en el que el ligando monoaniónico Z<sup>-</sup> se selecciona del grupo que está constituido por:

sulfonatos, preferentemente triflato, tosilato, mesilato, de manera especialmente preferente tosilato y mesilato;

carboxilatos, preferentemente acetato, trifluoroacetato, benzoato, de manera especialmente preferente acetato y benzoato;

pseudohaluros, preferentemente cianuro, cianato, tiocianato, azida;

compuestos de coordinación no metálicos perfluorados, preferentemente  $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[SbF_6]^-$ ;

aniones de ácidos inorgánicos, preferentemente nitrato, hidrogenosulfato, fluorosulfato, de manera especialmente preferente nitrato y hidrogenosulfato; y

sulfato de metilo,

prefiriéndose muy especialmente tosilato, mesilato, acetato, benzoato, cianuro, cianato, tiocianato, azida, nitrato, hidrogenosulfato y sulfato de metilo.

Son ejemplos de compuestos aza-aromáticos preferentes como ligandos neutros L piridina, quinolina, 1,2-diazina (piridazina), 1,3-diazina (pirimidina), 1,4-diazina (pirazina), 1,3,5-triazina, imidazol, N-metilimidazol, oxazol, tiazol, triazol, N-metiltriazol.

Son ejemplos de aminas cíclicas o acíclicas preferentes como ligandos neutros L n-butilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, anilina, N-metil-anilina, N,N-dimetil-anilina, pirrolidina, N-metilpirrolidina, piperidina, N-metilpiperidina, morfolina, N-metilmorfolina. En el caso de aminas primarias como ligando L, L es preferentemente idéntico a la amina de partida usada como producto de partida, para evitar reacciones indeseadas. Tales aminas primarias son

de manera especialmente preferente anilina y toluidiamina.

Son ejemplos de amidas de ácido carboxílico cíclicas o acíclicas preferentes como ligandos neutros L N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilbenzamida, 1-metil-2-pirrolidona, 1-metil-2-piperidona, ε-caprolactama, 1-metilcaprolactama.

- 5 Son ejemplos de ésteres de ácido carboxílico cíclicos o acíclicos preferentes como ligandos neutros L ε-caprolactona, acetato de etilo, butilato de metilo, acetato de ciclohexilo.

- 10 Son ejemplos de cetiminas cíclicas o acíclicas preferentes como ligandos neutros L compuestos de fórmula general  $R^I R^{II} C=NR^{III}$ , en la que  $R^I$ ,  $R^{II}$  y  $R^{III}$  independientemente entre sí representan grupos alquilo cíclicos o acíclicos, grupos arilo o heteroarilo o un grupo alquileo de puente. De manera especialmente preferente, los restos  $R^I$ ,  $R^{II}$  y  $R^{III}$  no contienen halógenos.

Son ejemplos de éteres alifáticos preferentes como ligandos neutros L dietiléter, dibutiléter, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano.

Son ejemplos de alcoholes alifáticos o aromáticos preferentes como ligandos neutros L metanol, etanol, n-butanol, 2,2,2-trifluoroetanol, fenol. Se prefieren especialmente metanol, etanol, n-butanol y fenol.

- 15 Un ejemplo de sulfóxidos preferentes como ligandos neutros L es dimetilsulfóxido.

Son ejemplos de organocarbonatos cíclicos o acíclicos preferentes como ligandos neutros L carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de propileno.

Son ejemplos de nitrilos preferentes como ligandos neutros L acetonitrilo, propionitrilo.

- 20 Los ligandos L pueden faltar también en la etapa de catalizador aislado como sustancia. En disolución pueden ser los ligandos L moléculas de disolvente que pueden sustituirse fácilmente por la amina de partida que va a hacerse reaccionar.

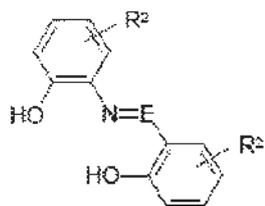
Son ejemplos de carboxilatos preferentes como ligandos monoaniónicos  $Z^-$  benzoato, acetato, trifluoroacetato, formiato. Se prefieren especialmente benzoato, acetato y formiato.

- 25 Son ejemplos de sulfonatos preferentes como ligandos monoaniónicos  $Z^-$  triflato ( $CF_3SO_3^-$ ), tosilato ( $CH_3-C_6H_4-SO_3^-$ , todos los isómeros). Se prefiere especialmente tosilato.

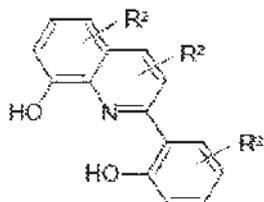
Son ejemplos de pseudohaluros preferentes como ligandos monoaniónicos  $Z^-$  son  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $OCN^-$ ,  $N_3^-$ .

Son ejemplos de compuestos de coordinación no metálicos perfluorados preferentes como ligandos monoaniónicos  $Z^-$   $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[SbF_6]^-$ .

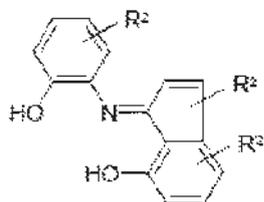
- 30 La invención se refiere en particular además a un procedimiento en el que se deriva el ligando de quelato dianiónico  $(O-N-O)^{2-}$  se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH, que no son parte constituyente de los sustituyentes  $R^1$  o  $R^2$ , de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:



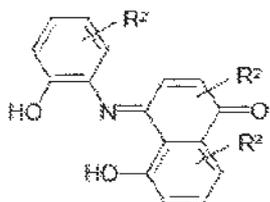
Tipo (L1); E = N, CR<sup>1</sup>



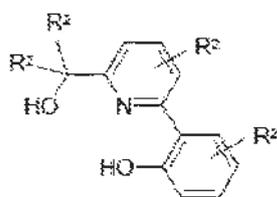
Tipo (L2)



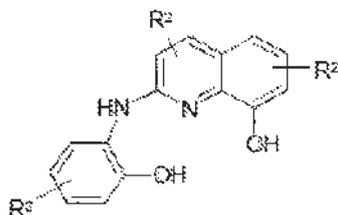
Tipo (L3a)



Tipo (L3b)



Tipo (L4)



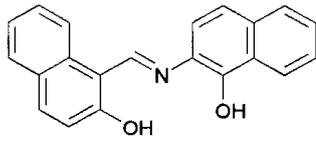
Tipo (L5)

(para las definiciones exactas de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se remite a las explicaciones detalladas a continuación).

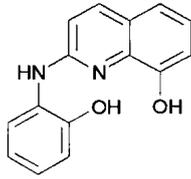
- 5 Se prefieren especialmente a este respecto formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención en las que el ligando de quelato dianiónico (O~N~O)<sup>2-</sup> se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:



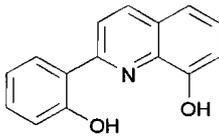
I



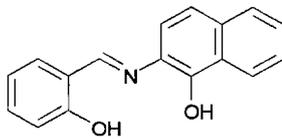
II



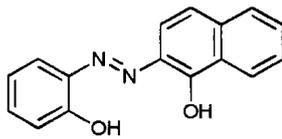
III



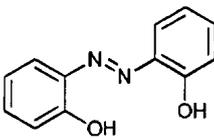
IV



V



VI



VII

5

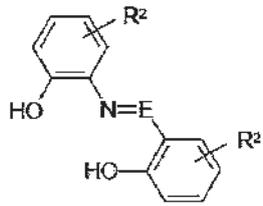
Se prefieren muy especialmente a este respecto los ligandos de quelato V y VII, de manera extraordinaria se prefiere muy especialmente VII.

10 La invención se refiere en particular además al uso de complejos de metal de transición, preferentemente complejos de metal de transición de un solo núcleo, que contienen la característica de estructura  $M^{n+}(O\sim N\sim O)^{2-}]^{(n-2)+}(L)_m(Z)_{n-2}$ , en la que

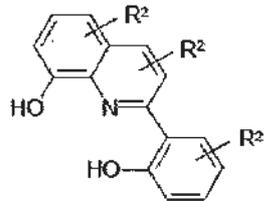
M designa Co;

n es = 2 o 3;

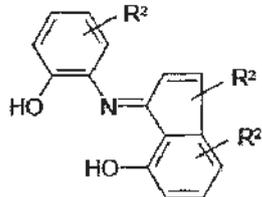
15  $(O\sim N\sim O)^{2-}$  representa un ligando de quelato tridentado, dianiónico, libre de halógeno, que coordina con M a través de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, que se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:



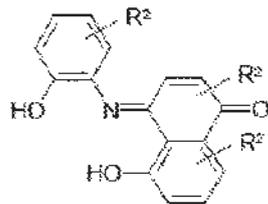
Tipo (L1); E = N, CR<sup>1</sup>



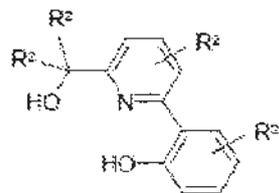
Tipo (L2)



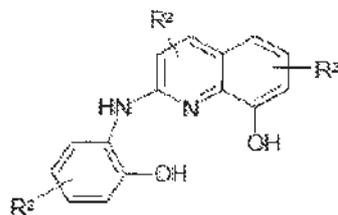
Tipo (L3a)



Tipo (L3b)



Tipo (L4)



Tipo (L5)

L representa un ligando neutro seleccionado del grupo que está constituido por:

- 5 agua, compuestos aza-aromáticos, aminas cíclicas o acíclicas, amidas de ácido carboxílico cíclicas o acíclicas, ésteres de ácido carboxílico cíclicos o acíclicos, cetonas cíclicas o acíclicas, cetiminas cíclicas o acíclicas, éteres alifáticos, alcoholes alifáticos o aromáticos, sulfóxidos, formamidas, organocarbonatos cíclicos o acíclicos, nitrilos, prefiriéndose los representantes libres de halógeno de las clases de compuestos mencionadas;

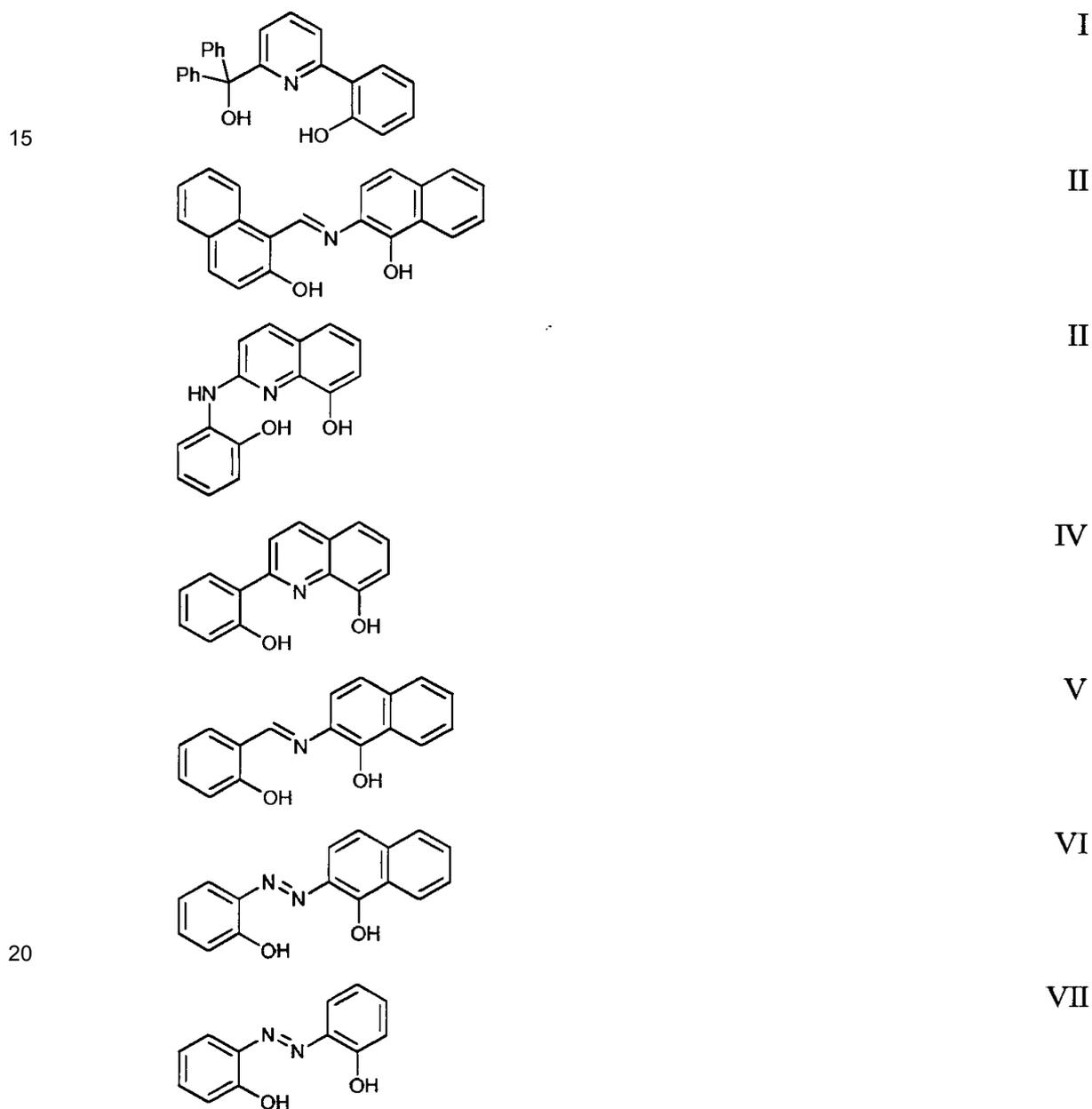
m es = 0, 1, 2 o 3

y

- 10 Z representa un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que está constituido por: sulfonatos, preferentemente triflato, tosilato, mesilato, de manera especialmente preferente tosilato y mesilato;

- carboxilatos, preferentemente acetato, trifluoroacetato, benzoato, de manera especialmente preferente acetato y benzoato;  
 pseudohaluros, preferentemente cianuro, cianato, tiocianato, azida;  
 compuestos de coordinación de no metal perfluorados, preferentemente [BF<sub>4</sub>], [PF<sub>6</sub>], [SbF<sub>6</sub>];  
 5 aniones de ácidos inorgánicos, preferentemente nitrato, hidrogenosulfato, fluorosulfato, de manera especialmente preferente nitrato y hidrogenosulfato; y sulfato de metilo,  
 prefiriéndose muy especialmente tosilato, mesilato, acetato, benzoato, cianuro, cianato, tiocianato, azida, nitrato, hidrogenosulfato y sulfato de metilo,
- 10 como catalizadores en procedimientos para la preparación de uretanos o ureas o mezclas de uretanos y ureas.

En complejos de metal de transición preferentes (O~N~O)<sup>2-</sup> representa un ligando de quelato tridentado, dianiónico, que coordina con M a través de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, que se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:



Los representantes específicos muy especialmente preferentes de las partes constituyentes individuales de los complejos de metal de transición (ligandos neutros L y ligandos monoaniónicos Z') son los mismos que los definidos ya anteriormente. Por tanto, la invención se refiere de manera muy especialmente preferente al uso de complejos de

metal de transición tal como se definió anteriormente, en el que los ligandos de quelato dianiónicos (O~N~O)<sup>2-</sup> se derivan mediante desprotonación de todas las funciones OH de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:

V y VII;

- 5 los ligandos monoaniónicos Z<sup>-</sup> se seleccionan del grupo que está constituido por tosilato, mesilato, acetato, benzoato cianuro, cianato, tiocianato, azida, nitrato, hidrogenosulfato y sulfato de metilo.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en condiciones de reacción libres de halógeno. Esto significa que en las condiciones de reacción ni se añaden ni se liberan en el transcurso de la reacción halógenos ("Hal") en

- 10 (1) forma elemental (Hal<sub>2</sub> - incluyendo compuestos de interhalógeno - o Hal) o  
 (2) forma iónica (Hal<sup>-</sup> o polihaluro Hal<sub>n</sub><sup>-</sup> - tal como por ejemplo I<sub>3</sub><sup>-</sup> -) o  
 (3) en forma de sus oxiácidos incluyendo sus sales.

15 Esto implica por un lado que se prescinda completamente del uso de promotores que contienen halógeno en el sentido del documento US 5 194 660. Debido a ello se destaca el procedimiento de acuerdo con la invención de este documento de patente estadounidense, en el que se usan del 0,05 % en masa al 10 % en masa, preferentemente del 0,1 % en masa al 5 % en masa, (con respecto a la cantidad pesada de todos los componentes) de un promotor que contiene halógeno (columna 9, líneas 49 - 53). Por "promotores que contienen halógeno" se entiende en el contexto de la presente invención:

- 20 - haluros de metal iónicos, por ejemplo de los metales alcalinos (por ejemplo: cloruro de sodio, cloruro de potasio, bromuro de sodio, yoduro de sodio) o de los metales alcalinotérreos (por ejemplo: cloruro de calcio, bromuro de estroncio, yoduro de bario);
- 25 - los denominados "iones onio" de fórmula general [(R<sup>IV</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>V</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>VI</sup>)<sub>1</sub>(R<sup>VI</sup>)<sub>u</sub>Y]<sup>+</sup>Hal<sup>-</sup>, en la que R<sup>IV</sup> a R<sup>VII</sup> independientemente entre sí representan hidrógeno, restos alifáticos o aromáticos de cualquier sustitución, Y representa los elementos nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, azufre, selenio, telurio y Hal representa los haluros flúor, cloro, bromo y yodo y u puede ser = 0 o 1;
- 30 - oxo-ácidos (= oxiácidos) de halógenos y sus sales (por ejemplo ácido perclórico y sus sales);
- compuestos de complejo que contienen iones haluro (Hal<sup>-</sup>);
- compuestos de halógeno orgánicos ("Org-Hal"), en los que el enlace carbono-halógeno puede escindirse fácilmente de manera homolítica (Org-Hal → Org· + Hal·) o de manera heterolítica (Org-Hal → Org<sup>+</sup> + Hal<sup>-</sup> - "haluros" orgánicos) como consecuencia de estabilización por resonancia de los radicales (Org·) o carbocationes (Org<sup>+</sup>) resultantes, tales como por ejemplo en Ph<sub>3</sub>CCl, así como
- 35 - moléculas de halógeno.

Una ventaja del trabajo sin promotores que contienen halógeno se encuentra (además del ahorro de costes en la facilitación de los reactivos necesarios) en la evitación de la separación, recuperación y/o reconducción de los promotores que contienen halógeno mencionados. También es plausible desde el punto de vista ecológico prescindir de promotores que contienen halógeno.

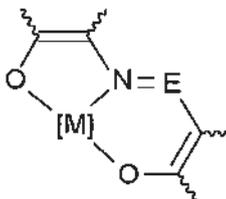
40 Que ni se añadan ni se liberen halógenos en el procedimiento de acuerdo con la invención implica por otro lado que tales compuestos de halógeno, en los que la molécula base está enlazada con el halógeno a través de un enlace fuerte que es estable en las condiciones de reacción habituales de acuerdo con la invención (véase a continuación para detalles) de modo que no se liberen halógenos, haluros o haluros de hidrógeno, no se entienden como promotores que contienen halógeno. El uso de tales compuestos no significa por tanto ninguna desviación de las "condiciones de reacción libres de halógeno" en el sentido de esta invención. Tales compuestos que contienen halógeno estables que no se clasifican como promotores son en particular

- 45 - iones que contienen halógeno usados como monoanión Z<sup>-</sup>, tales como compuestos de coordinación de no metal perfluorado ([BF<sub>4</sub>] [PF<sub>6</sub>], [SbF<sub>6</sub>]), triflato, trifluoroacetato, fluorosulfato;
- disolventes que contienen halógeno (tales como por ejemplo diclorometano, cloroformo, clorobenceno, bromobenceno entre otros);
- alcoholes con sustitución de halógeno en esqueleto de carbonos (tales como por ejemplo trifluoroetanol).

50 Sin embargo es concebible en la práctica técnica que en la reacción de carbonilación esté presente inevitablemente un contenido determinado de tales compuestos que contienen halógeno, que caen en principio en la definición

- mencionada anteriormente de promotores que contienen halógeno, por ejemplo como consecuencia de impurezas en el disolvente eventualmente usado, en los productos de partida, o que proceden de la preparación del catalizador y/o del/de los ligandos. Tales trazas de compuestos que contienen halógeno que valen formalmente como promotores que contienen halógeno, no son necesarios para el funcionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención; sin embargo generalmente tampoco lo perturban. Por tanto en la práctica técnica generalmente es desproporcionado y no económico querer evitar completamente, mediante procesos de purificación costosos, la presencia de tales trazas de compuestos que contienen halógeno que proceden de impurezas. Un contenido de este tipo en compuestos que contienen halógeno que proceden de impurezas, añadidos no conscientemente, que valen formalmente como promotores que contienen halógeno, es en el procedimiento de acuerdo con la invención sin embargo en cualquier caso inferior al 0,04 % en masa, preferentemente inferior al 0,03 % en masa, de manera especialmente preferente inferior al 0,02 % en masa y de manera muy especialmente preferente inferior al 0,001 % en masa, con respecto a la masa total de la mezcla de reacción. Si están a disposición productos de partida y disolventes que están libres de promotores que contienen halógeno a un precio económicamente razonable, entonces se prefiere muy especialmente de manera extraordinaria su uso.
- 15 Se encontró que complejos de metal de transición que presentan el motivo de estructura común más pequeño representado en el esquema de fórmula (i) de los ligandos de quelato (O~N~O)<sup>2-</sup> son preferentemente adecuados para la carbonilación oxidativa de aminas orgánicas sin adición de promotores que contienen halógeno.

Esquema de fórmula (i)



- 20 E representa aquí y a continuación N o C-R<sup>1</sup>.

R<sup>1</sup> significa en el contexto de esta invención hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo OR, en el que R representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo NRR', en el que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C o juntos pueden formar un sistema de anillo con átomo de nitrógeno como heteroátomo. Preferentemente, R<sup>1</sup> representa un resto alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo OR, en el que R representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo NRR', en el que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C o juntos pueden formar un sistema de anillo con átomo de nitrógeno como heteroátomo. Aquí y a continuación todos los restos R, R' y R<sup>i</sup> (i = cifra árabe) están preferentemente libres de halógeno.

- 30 Generalmente se aplica a continuación que todos los restos R, R' y R<sup>i</sup> (i = cifra árabe) de una estructura dada, cuando éstos aparecen de manera múltiple, pueden ser iguales, sin embargo no deben ser iguales, sino que independientemente entre sí pueden seleccionarse de los respectivos intervalos de definición para los restos R, R' y R<sup>i</sup> (i = cifra árabe).

35 “~” representa restos orgánicos, tal como se especifican a continuación aún con más detalle. También estos restos en este caso y a continuación están preferentemente libres de halógeno.

La designación [M] representa aquí y a continuación como espaciador cobalto divalente o trivalente e implica que la esfera de coordinación en el metal adicionalmente al ligando de quelato dianiónico está complementada con otros ligandos neutros L o ligandos monoaniónicos Z<sup>-</sup> para dar un número de coordinación de 4, 5, 6 o 7, de manera correspondiente a la característica de estructura general definida anteriormente  $M^{n+}(O\sim N\sim O)^{2-}]^{(n-2)+}(L)_m(Z)_{n-2}$ . Significa por tanto: [M] = M<sup>2+</sup>(L)<sub>1</sub> (= número de coordinación 4) o [M] = M<sup>2+</sup>(L)<sub>2</sub> (= número de coordinación 5) o [M] = M<sup>2+</sup>(L)<sub>3</sub> (= número de coordinación 6) o [M] = M<sup>2+</sup>(L)<sub>4</sub> (= número de coordinación 7) o [M] = M<sup>3+</sup>(Z)<sub>1</sub> (= número de coordinación 4) o [M] = M<sup>3+</sup>(L)<sub>1</sub>(Z)<sub>1</sub> (= número de coordinación 5) o [M] = M<sup>3+</sup>(L)<sub>2</sub>(Z)<sub>1</sub> (= número de coordinación 6) o [M] = M<sup>3+</sup>(L)<sub>3</sub>(Z)<sub>1</sub> (= número de coordinación 7). En esta nomenclatura, los índices 1 a 3 en los ligandos neutros (L)<sub>i</sub> se refieren a los sitios de coordinación de estos ligandos, es decir un ligando tridentado (“1 x L~L~L”, por ejemplo terpiridina) se designa precisamente como (L)<sub>3</sub> al igual que tres ligandos monodentados (“3 x L”, por ejemplo piridina).

[M] representa aquí y en todos los esquemas de fórmula siguientes preferentemente M<sup>n+</sup>(L)<sub>m</sub>(Z)<sub>n-2</sub>, en el que M representa Co y m y n tienen los significados definidos anteriormente. El motivo de la elección de cobalto como metal central puede considerarse que es su precio bajo y la alta actividad de los complejos de cobalto.

- 50 El término “alquilo” comprende en el sentido de la presente invención restos de hidrocarburo saturados acíclicos y

cíclicos, que pueden ser ramificados o de cadena lineal así como pueden estar no sustituidos o sustituidos al menos una vez. Como restos alquilo adecuados, que pueden estar no sustituidos o sustituidos una vez o varias veces, se mencionan por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, n-heptilo, n-octilo,  $-C(H)(C_2H_5)_2$ ,  $-C(H)(n-C_3H_7)_2$  y  $-CH_2-CH_2-C(H)(CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$ .

El término "arilo" significa en el sentido de la presente invención un resto de hidrocarburo aromático mono- o policíclico, preferentemente uno mono- o bicíclico con preferentemente 6, 10 o 14 átomos de carbono. Un resto arilo puede estar no sustituido o sustituido una vez o sustituido varias veces de manera igual o distinta. Como restos arilo adecuados se mencionan por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo y antraceno. Se prefiere especialmente un resto fenilo.

El término "heteroarilo" significa en el sentido de la presente invención un resto de hidrocarburo aromático monocíclico o policíclico, preferentemente uno mono-, bi- o tricíclico con preferentemente 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 o 14 átomos de carbono, de manera especialmente preferente con 5, 6, 9, 10, 13 o 14 átomos de carbono, de manera muy especialmente preferente con 5 o 6 átomos de carbono, en el que se sustituyeron uno o varios átomos de carbono respectivamente por un heteroátomo independientemente entre sí seleccionado del grupo que está constituido por oxígeno, azufre y nitrógeno (NH). Los restos heteroarilo pueden presentar preferentemente 1, 2, 3, 4 o 5, de manera especialmente preferente 1, 2 o 3, heteroátomo(s) independientemente entre sí seleccionado(s) del grupo que está constituido por oxígeno, azufre y nitrógeno (NH) como miembro(s) de anillo. Un resto heteroarilo puede estar no sustituido o sustituido una vez o sustituido varias veces de manera igual o distinta. Como restos heteroarilo adecuados se mencionan por ejemplo indolizínico, bencimidazolilo, tetrazolilo, triazinilo, isoxazolilo, ftalazínico, carbazolilo, carbolínico, diaza-naftilo, tienilo, furilo, pirrolilo, pirazolilo, pirazinilo, piranilo, triazolilo, piridinilo, imidazolilo, indolilo, isoindolilo, benzo[b]furanilo, benzo[b]tiofenilo, benzo[d]tiazolilo, benzodiazolilo, benzotriazolilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, oxazolilo, oxadiazolilo, isoxazolilo, piridazinilo, pirimidinilo, indazolilo, quinoxalínico, quinazolinilo, quinolinilo, naftiridinilo e isoquinolinilo.

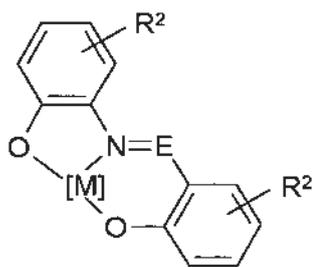
Los restos arilo o heteroarilo pueden estar condensados en el sentido de la presente invención con un sistema de anillo mono- o bicíclico. A modo de ejemplo para restos arilo que están condensados con un sistema de anillo mono- o bicíclico, se mencionan (2,3)-dihidrobencotiofenilo, (2,3)-dihidro-1H-indenilo, indolinilo, (2,3)-dihidrobenzofuranilo, (2,3)-dihidrobencodioxazolilo, benzo[d][1,3]dioxolilo, benzo[d][1,3]oxatolilo, isoindolinilo, (1,3)-dihidroisobenzofuranilo, (1,3)-dihidrobencotiofenilo, (1,2,3,4)-tetrahidronaftilo, (1,2,3,4)-tetrahidroquinolinilo, cromanilo, tiocromanilo, (1,2,3,4)-tetrahidroisquinolinilo, (1,2,3,4)-tetrahidroquinoxalínico, (3,4)-dihidro-2H-benzo[b][1,4]oxazinilo, (3,4)-dihidro-2H-benzo[b][1,4]tiazinilo, (2,3)-dihidro-benzo[b][1,4]dioxinilo, (2,3)-dihidrobencotiofenilo, (6,7,8,9)-tetrahidro-5H-benzo[7]anulenilo, (2,3,4,5)-tetrahidro-1H-benzo[b]azepinilo y (2,3,4,5)-tetrahidro-1H-bencocjzepinilo.

Siempre que uno de los restos mencionados anteriormente esté sustituido una vez o varias veces, se tienen en consideración como sustituyentes todos los habituales para el experto, preferentemente aquéllos que independientemente entre sí se seleccionan del grupo que está constituido por F, Cl, Br, I,  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(\text{alquilo } C_{1-5})_2$ ,  $-N(\text{alquil } C_{1-5})(\text{fenilo})$ ,  $-N(\text{alquil } C_{1-5})(CH_2\text{-fenilo})$ ,  $-N(\text{alquil } C_{1-5})(CH_2-CH_2\text{-fenilo})$ ,  $-NH-C(=O)-O\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)-H$ ,  $-C(=O)\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)\text{-fenilo}$ ,  $-C(=S)\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=S)\text{-fenilo}$ ,  $-C(=O)-OH$ ,  $-C(=O)-O\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)-O\text{-fenilo}$ ,  $-C(=O)-NH_2$ ,  $-C(=O)-NH\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)-N(\text{alquilo } C_{1-5})_2$ ,  $-S(=O)\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-S(=O)\text{-fenilo}$ ,  $-S(=O)_2\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-S(=O)_2\text{-fenilo}$ ,  $-S(=O)_2-NH_2$  y  $-SO_3H$ . Los sustituyentes especialmente preferentes pueden seleccionarse independientemente entre sí del grupo que está constituido por  $-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(\text{alquilo } C_{1-5})_2$ ,  $-N(\text{alquil } C_{1-5})(\text{fenilo})$ ,  $-N(\text{alquil } C_{1-5})(CH_2\text{-fenilo})$ ,  $-N(\text{alquil } C_{1-5})(CH_2-CH_2\text{-fenilo})$ ,  $-NH-C(=O)-O\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)-H$ ,  $-C(=O)\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)\text{-fenilo}$ ,  $-C(=S)\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=S)\text{-fenilo}$ ,  $-C(=O)-OH$ ,  $-C(=O)-O\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)-O\text{-fenilo}$ ,  $-C(=O)-NH_2$ ,  $-C(=O)-NH\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-C(=O)-N(\text{alquilo } C_{1-5})_2$ ,  $-S(=O)\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-S(=O)\text{-fenilo}$ ,  $-S(=O)_2\text{-alquilo } C_{1-5}$ ,  $-S(=O)_2\text{-fenilo}$ ,  $-S(=O)_2-NH_2$  y  $-SO_3H$ . De manera muy especialmente preferente, los sustituyentes están libres de halógeno.

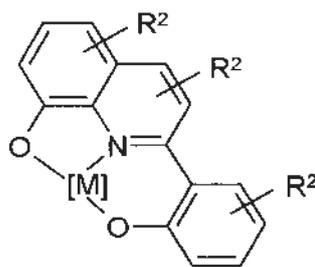
El elemento de estructura común de los ligandos de quelato representados en el esquema de fórmula (i) es la existencia de un grupo estructural aromático, heteroaromático o vinílico  $[-O-C=C-N=]$ , en el que uno de los dos átomos de fijación de ligando de O está separado del átomo de fijación de ligando de N mediante dos átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . Así, un motivo de estructura típico de tales ligandos de quelato es por ejemplo el grupo estructural de ligando de 1-amino-2-hidroxi-fenileno. Dado que los ligandos de N, O con este esqueleto presentan incluso actividad redox, se describen como "redox-activos" (en inglés "*redox non-innocent*") (para el término de la "actividad redox" véase K. Wieghardt y col., Dalton Transactions, 2003, 1126 - 1132). Los ligandos de quelato representados en general en el esquema de fórmula (i) y descritos a continuación en más detalle cumplen el criterio de la actividad redox de ligandos.

Se encontró en particular que los complejos de metal de transición que corresponden a las formas de realización especiales, representadas en el esquema de fórmula (ii) del tipo (1) a (5) (que corresponden a los tipos de ligandos (L1) a (L5)), son adecuados de manera especialmente preferente para la carbonilación oxidativa de aminas orgánicas sin adición de promotores que contienen halógeno.

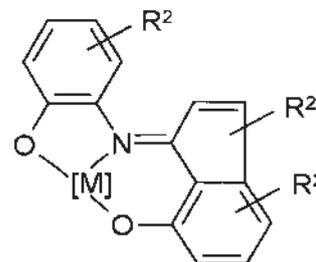
Esquema de fórmula (ii)



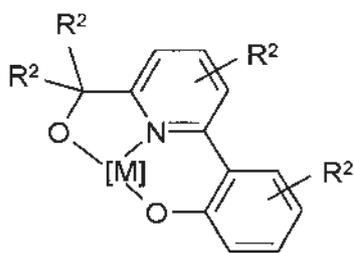
Tipo (1) E=N, CR<sup>1</sup>



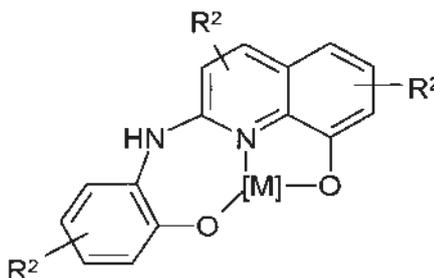
Tipo (2)



Tipo (3)



Tipo (4)



Tipo (5)

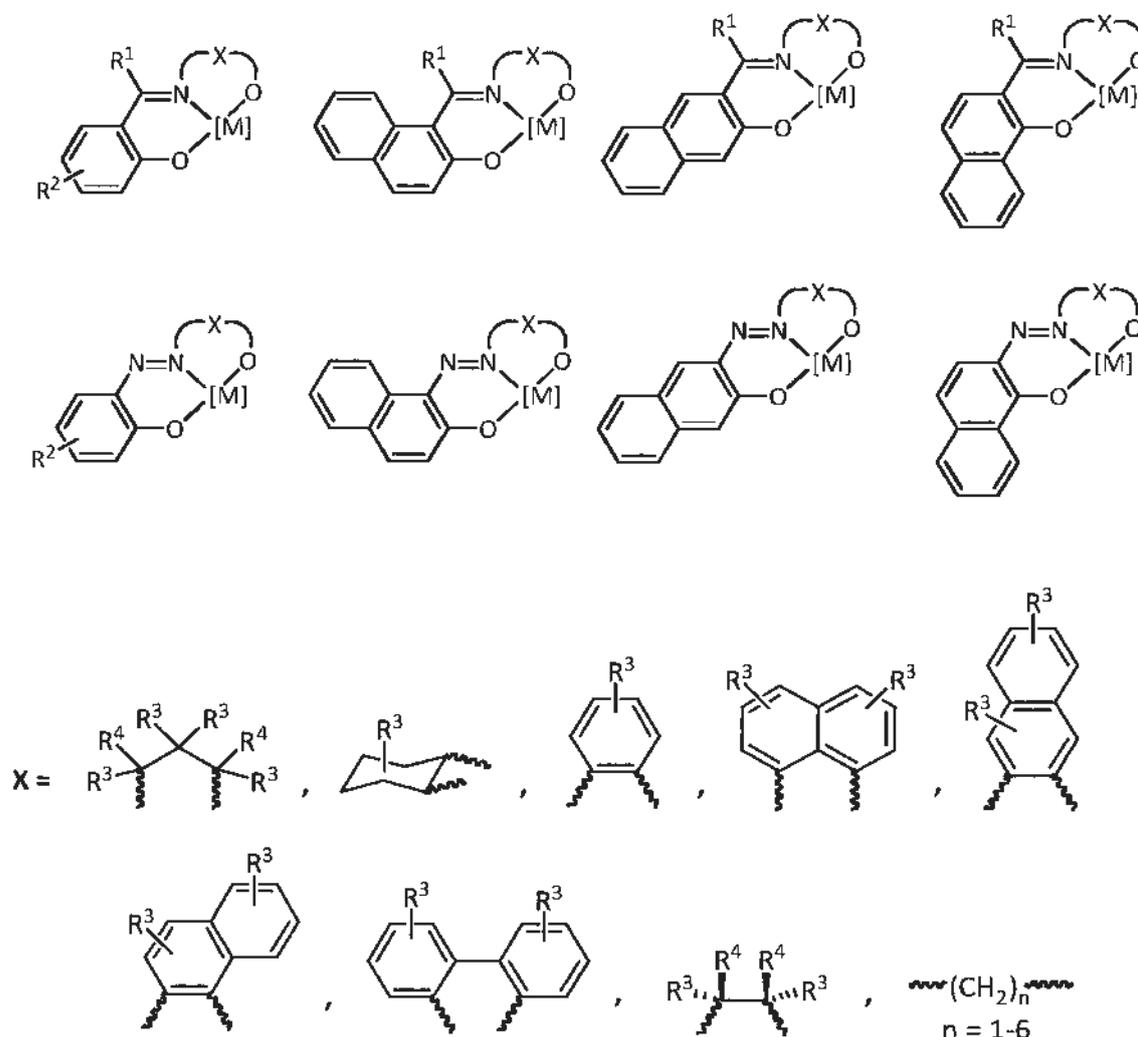
5 R<sup>2</sup> significa en el contexto de esta invención hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o grupo heteroarilo, en el que el grupo arilo o grupo heteroarilo respectivamente está enlazado o bien a través de un enlace con el ligando tridentado (que contiene preferentemente un módulo de salicilato) o está condensado con éste a través de dos enlaces C-C, un grupo ceto -COR, además -COOR, -COOH, OH, OR o NRR', en el que R o R' tienen los significados mencionados anteriormente y R<sup>2</sup> puede sustituir de 1 a 4 veces al anillo aromático.

10 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> significan en el contexto de esta invención independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo ceto -COR, además -COOR, -COOH, OH, OR o NRR', en el que R o R' tienen los significados mencionados anteriormente.

Se encontró además que los complejos de metal de transición que presentan una de las estructuras representadas en el esquema de fórmula (iii) son adecuados igualmente de manera especialmente preferente para la carbonilación oxidativa de aminas orgánicas sin adición de promotores que contienen halógeno.

15

Esquema de fórmula (iii)

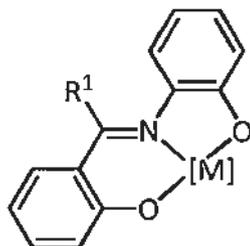


5 X es aquí y a continuación una unidad estructural discrecional de alqueno o arileno. Esta unidad X puede estar enlazada a través de sus sustituyentes centrales R<sup>3</sup> o R<sup>4</sup> también con otros elementos estructurales moleculares, macromoleculares o inorgánicos.

De manera especialmente preferente [M] representa [Co]. Para ello véase también: R. K. Parashar, R. C. Sharma, A. Kumar, G. Mohan, Inorg. Chim. Acta 1988, 151, 201 - 208; T. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1958, 31, 904 - 907.

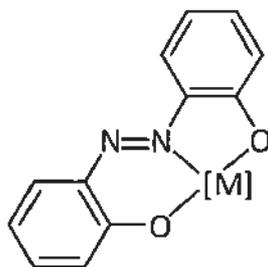
10 A los complejos de metal de transición muy especialmente preferentes de acuerdo con los esquemas de fórmula (i) a (iii) con ligandos de quelato (O~N~O)<sup>2-</sup> pertenecen aquéllos en los que los ligandos de quelato tienen tres sitios de coordinación meridionales del metal central cobalto, estando ocupados los tres sitios de coordinación meridionales restantes o bien por la funcionalidad de ligando de O adicionalmente de puente a través de pares de electrones de O libres de un complejo M(O~N~O) adyacente en el asociado dinuclear o por moléculas de disolvente o moléculas de sustrato con funcionalidad donadora o cualquier otro ligando. Por una disposición de ligandos meridional  
 15 (abreviadamente: mer-) se entiende que los tres átomos de fijación de ligando de coordinación y el átomo central metálico se encuentran de manera aproximada en un plano (véase para ello también Joan Ribas Gispert, Coordination Chemistry, Wiley-VCH Weinheim 2008, capítulo 4.3.2 Geometrical Isomers, página 102). De manera extraordinaria se prefieren especialmente aquellos complejos de metal de transición de los esquemas de fórmula (i) a (iii) en los que los ligandos de quelato tienen tres sitios de coordinación meridionales del cobalto.

20 De los compuestos del esquema de fórmula (iii) se prefieren muy especialmente los complejos de metal de transición altamente activos del tipo Sap (Sap = saliciliden-aminofenol, fórmula A), en el que R<sup>1</sup> de manera especialmente preferente representa H, metilo (Me) o fenilo (Ph) y de manera muy especialmente preferente representa metilo (Me) o fenilo (Ph).



Fórmula A

Igualmente, de los compuestos del esquema de fórmula (iii) se prefiere muy especialmente el tipo Abp (Abp = azobisfenol, fórmula B).



Fórmula B

5

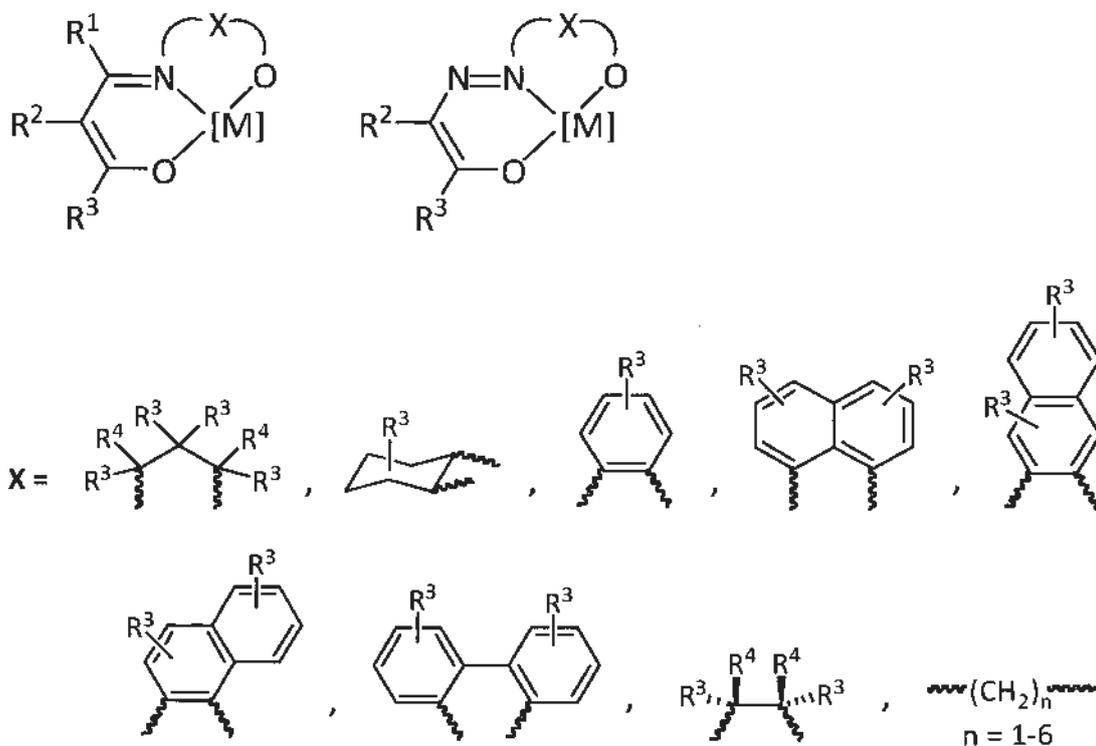
Han resultado muy especialmente adecuados los complejos del tipo cobalto-Sap y cobalto-Abp ([M] = [Co] en fórmulas A y B) como catalizadores. Su elemento estructural común son un grupo estructural de salicilaldehído así como aminofenol que están enlazados mediante un átomo adicional (carbono, nitrógeno).

10

Los catalizadores que pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención son también compuestos de complejos de metal de transición con otros ligandos de quelato de  $N_1O_2$  dianiónicos que reúnen funciones carboxilato, de compuesto aza-aromático, fenolato y/o amida de ácido carboxílico metalizada. Los ligandos adecuados con elementos estructurales especialmente preferentes se describen de manera más exacta en los siguientes esquemas de fórmula (iv) y (v):

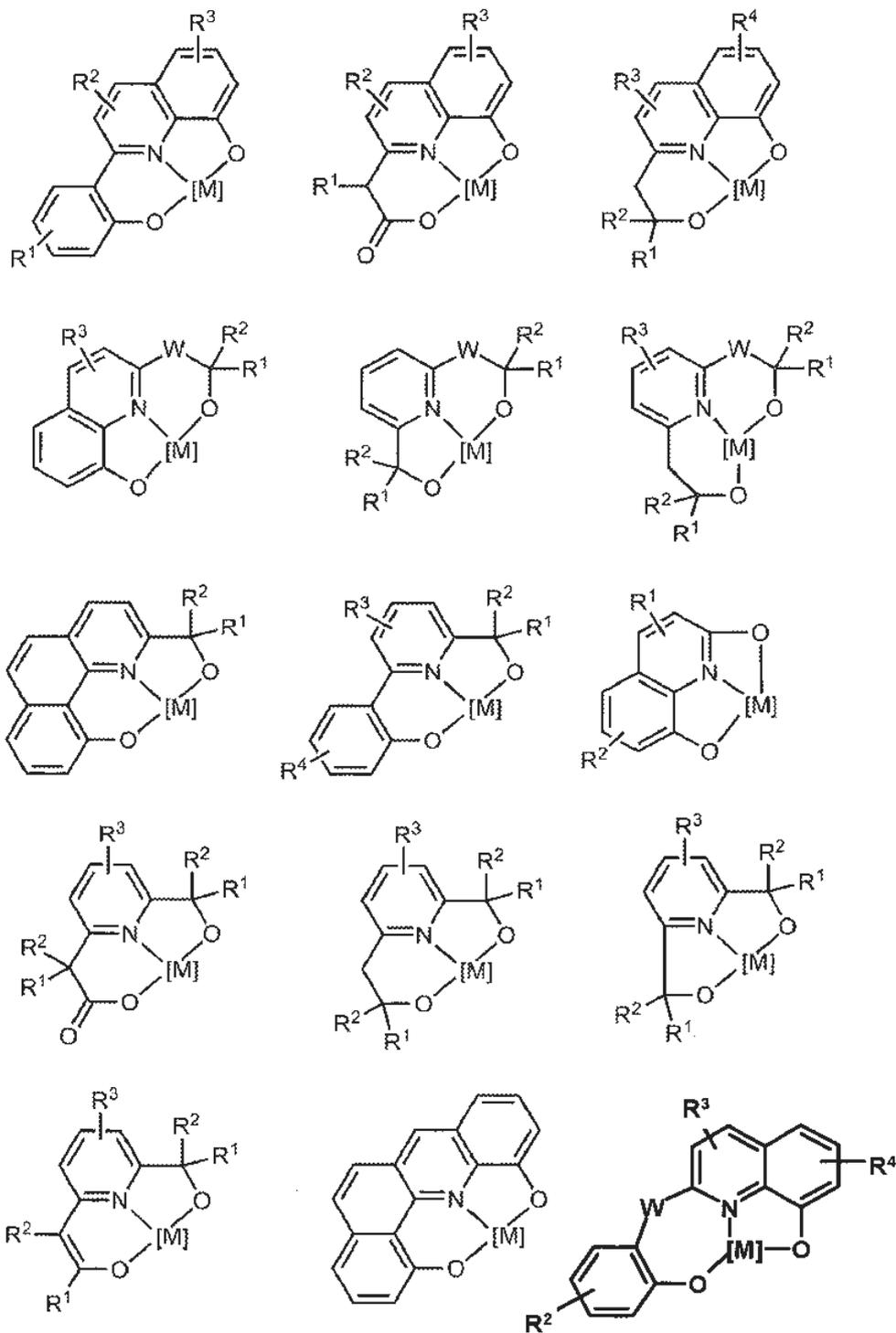
15

Esquema de fórmula (iv)



5 En el esquema de fórmula (iv) se definen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X y [M] de la misma manera que se ha expuesto ya anteriormente.

Esquema de fórmula (v)



5 En el esquema de fórmula (v) W representa NH, N-alquilo, N-arilo, O, S, CO, CH<sub>2</sub>, CHR con R = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, CR<sup>2</sup> o -arilo.

10 En los esquemas de fórmula (iv) y (v) [M] es de nuevo [Co]. Como en los esquemas de fórmula (i) a (iii) tienen también aquí los ligandos de quelato preferentemente tres sitios de coordinación meridional del cobalto, estando ocupados los tres sitios de coordinación meridional restantes o bien por la funcionalidad de ligando de O adicionalmente de puente a través de pares de electrones de O libres de un complejo M(O-N-O) adyacente en el asociado dinuclear o por moléculas de disolvente o moléculas de sustrato con funcionalidad donadora o cualquier

otro ligando L.

La invención se refiere según esto en particular también a complejos de metal de transición en los que los ligandos tridentados, dianiónicos, libres de halógeno (O~N~O)<sup>2-</sup> tienen tres sitios de coordinación meridionales del cobalto.

5 Con los catalizadores descritos anteriormente pueden conseguirse en la carbonilación oxidativa de una amina en condiciones de reacción libres de halógeno para dar las correspondientes ureas conversiones y selectividades de hasta el 99 %, es decir rendimientos de hasta el 99 %, con respecto a la amina usada, según la siguiente ecuación de reacción general:



10 R<sup>5</sup> es un resto alifático primario o secundario o un resto aromático. Es también posible usar mezclas de distintas aminas R<sup>5</sup>-NH<sub>2</sub>, de modo que la urea formada está sustituida asimétricamente. R<sup>5</sup>-NH<sub>2</sub> representa a este respecto no sólo una amina monofuncional, sino también un equivalente de grupo amino de un compuesto de di- o poliamina (por ejemplo R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, o sea R<sup>5</sup>-NH<sub>2</sub> = tolulendiamina). En los compuestos de di- o poliamina reaccionan preferentemente todos los grupos amino primarios de acuerdo con la ecuación (1). Por restos alifáticos ha de entenderse en el contexto de esta invención restos alifáticos tanto lineales como ramificados como cíclicos.

15 Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en presencia de compuestos orgánicos que llevan grupos hidroxilo. Esta forma de realización de la invención se refiere según esto a un procedimiento en el que la carbonilación oxidativa de las aminas orgánicas se realiza en presencia de compuestos orgánicos que llevan grupos hidroxilo y conduce a la preparación de uretanos o mezclas de uretanos y ureas. La formación de uretanos se realiza a este respecto de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción general:



R<sup>6</sup> es un resto alifático primario o secundario o un resto aromático. R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser también iguales. R<sup>6</sup>OH representa a este respecto no sólo un compuesto de hidroxilo monofuncional, sino también un equivalente de grupo hidroxilo de un compuesto di- o polihidroxílico.

25 Las reacciones de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2) pueden transcurrir también de manera paralela una junto a la otra y pueden conducir a mezclas de uretanos y ureas.

Las aminas orgánicas adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de uretanos y/o ureas son aminas primarias y secundarias, prefiriéndose aminas primarias (es decir aminas orgánicas que contienen grupos amino primarios "-NH<sub>2</sub>"), dado que pueden transformarse los uretanos y/o ureas obtenidos a partir de estas en otra etapa de procedimiento, por ejemplo mediante termólisis con escisión del compuesto de hidroxilo R<sup>6</sup>OH o el compuesto amino R<sup>5</sup>NH<sub>2</sub>, en los correspondientes isocianatos. Las aminas primarias adecuadas son en particular mono-, di- y/o poliaminas alifáticas, mono-, di- y/o poliaminas alifáticas-cicloalifáticas mixtas, mono-, di- y/o poliaminas cicloalifáticas, mono-, di- y/o poliaminas aromáticas, mono-, di- y/o poliaminas aralifáticas o mezclas que contiene dos o más de las aminas primarias mencionadas anteriormente. La invención se refiere por tanto además a un procedimiento para la carbonilación oxidativa de aminas orgánicas, en el que como aminas orgánicas se usan mono- o diaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas y / o aromáticas.

30 Son ejemplos preferentes de monoaminas primarias adecuadas anilina, anilinas sustituidas en el anillo aromático una vez o varias veces tales como las toluidinas isoméricas o anilinas halogenadas, bencilamina, 2-feniletilamina, 1-feniletilamina, ciclohexilamina, ciclohexilaminas sustituidas, metilamina, etilamina, las propil-, butil-, pentilaminas isoméricas así como sus homólogos superiores.

40 Son ejemplos preferentes de diaminas primarias adecuadas o-fenilendiamina, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, fenilendiaminas sustituidas en el anillo aromático una vez o varias veces tales como por ejemplo tetrametilfenilendiamina, los diaminotoluenos isoméricos tales como por ejemplo 2,4-diaminotolueno y 2,6-diaminotolueno, los diaminodifenilmetanos isoméricos tales como por ejemplo 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano o 2,2'-diaminodifenilmetano, naftalendiaminas tales como por ejemplo 1,4-naftalendiamina, 1,5-naftalendiamina o 1,8-naftalendiamina, o-xililendiamina, m-xililendiamina, p-xililendiamina, los diaminociclohexanos isoméricos, diaminociclohexanos sustituidos en el anillo cicloalifático, isoforondiamina, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, α,ω-diaminoalcanos tales como 1,3-diaminopropano así como homólogos superiores tales como por ejemplo 1,6-hexametilendiamina, α,ω-diaminoalcanos sustituidos.

45 Es objeto de la invención en particular un procedimiento para la carbonilación oxidativa de aminas orgánicas en el que se usan anilina o tolulendiamina, preferentemente anilina, como aminas aromáticas.

50 Son ejemplos preferentes de poliaminas primarias adecuadas mezclas obtenidas mediante condensación de anilina con formaldehído de los diaminodifenilmetanos isoméricos con sus homólogos superiores y sus isómeros de las aminas polifuncionales de la serie del difenilmetano.

Son ejemplos preferentes de compuestos orgánicos que contienen uno o varios grupos hidroxilo alcoholes, en

particular los alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol así como los alcanos homólogos superiores y sus isómeros tales como n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol etc., derivados sustituidos con halógeno una vez o varias veces de los alcoholes mencionados anteriormente, tales como por ejemplo trifluoroetanol o hexafluoroisopropanol, alcoholes cicloalifáticos tales como ciclopentanol o ciclohexanol, alcohol bencílico, fenol o fenoles sustituidos (por ejemplo cresoles). De manera especialmente preferente, la invención se refiere a un procedimiento en el que los compuestos orgánicos que llevan grupos hidroxilo se seleccionan del grupo que está constituido por:

metanol, etanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, n-propanol, iso-propanol.

La invención se refiere además a un procedimiento en el que el catalizador de complejo de metal de transición que contiene la característica de estructura  $[Mn^+(O-N-O)^{2-}]^{(n-2)+}(L)_m(Z)_{n-2}$  se encuentra en una concentración del 0,01 % en mol al 10 % en mol, preferentemente del 0,05 % en mol al 5,0 % en mol, de manera especialmente preferente del 0,1 % en mol al 3,0 % en mol, con respecto a un mol de grupos amino primarios.

En la carbonilación oxidativa de una amina en presencia de un compuesto que contiene grupos hidroxilo para dar los correspondientes uretanos se usa el compuesto que contiene grupos hidroxilo en cantidad al menos estequiométrica, con respecto a la cantidad de grupos amino. Preferentemente se usa un exceso del compuesto que contiene grupos hidroxilo, con respecto a la cantidad de grupos amino. De manera especialmente preferente se usan 2 mol-100 mol de grupos hidroxilo por mol de grupos amino primarios y de manera muy especialmente preferente 5 mol-50 mol de grupos hidroxilo por mol de grupos amino primarios.

En general, el compuesto que contiene grupos hidroxilo, en particular cuando se usa éste en exceso, sirve como disolvente. Sin embargo es también posible usar otro disolvente. Como disolvente adicional se tienen en cuenta todos los disolventes que son inertes en las condiciones de reacción. Ejemplos preferentes de disolventes adecuados son hidrocarburos alifáticos y aromáticos y sus derivados halogenados tales como por ejemplo benceno, tolueno, los xilenos isoméricos, etilbenceno, clorobenceno, los diclorobencenos isoméricos, éteres, ésteres, etc. Los disolventes especialmente preferentes son benceno, tolueno, los xilenos isoméricos, etilbenceno, éteres libres de halógeno y ésteres libres de halógeno.

En otra forma de realización pueden usarse también disolventes que contienen agua.

La reacción se realiza preferentemente en el intervalo de temperatura de 20 °C a 260 °C, de manera especialmente preferente a de 80 °C a 220 °C.

La cantidad de monóxido de carbono se dimensiona de modo que al menos esté presente la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción, con respecto a los grupos amino existentes. Preferentemente se usa al menos 10 veces, de manera especialmente preferente al menos 15 veces la cantidad estequiométrica necesaria de monóxido de carbono. En general se usa a este respecto como máximo 200 veces la cantidad estequiométrica necesaria de monóxido de carbono. La presión parcial absoluta del monóxido de carbono usado asciende a temperatura ambiente preferentemente a de 100 kPa a 15000 kPa, de manera especialmente preferente de 1000 kPa a 10000 kPa.

La cantidad de oxígeno se dimensiona de modo que al menos esté presente la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción, con respecto a los grupos amino existentes. Preferentemente se usa al menos 1,2 veces, de manera especialmente preferente al menos 1,6 veces la cantidad estequiométrica necesaria de oxígeno. En general se usa a este respecto como máximo 20 veces la cantidad estequiométrica necesaria de oxígeno. La presión parcial absoluta del oxígeno usado asciende a temperatura ambiente preferentemente a de 10 kPa a 2000 kPa, de manera especialmente preferente de 100 kPa a 1000 kPa. Sin embargo se trabaja en cualquier caso fuera de los límites de explosión del sistema CO/O<sub>2</sub>.

La invención se refiere por tanto además a un procedimiento, en el que la carbonilación oxidativa se realiza a temperaturas de 20 °C a 260 °C y a una presión parcial de monóxido de carbono absoluta de 100 kPa a 15000 kPa así como a una presión parcial de oxígeno absoluta de 10 kPa a 2000 kPa.

El oxígeno puede proporcionarse o bien como oxígeno puro o en mezcla con gases inertes en las condiciones de reacción, tales como por ejemplo nitrógeno, CO<sub>2</sub>, gases nobles etc. A este respecto puede usarse o bien uno de estos gases inertes o una mezcla de dos o más de los gases inertes mencionados. Preferentemente se usan o bien oxígeno puro o aire.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se forman mediante carbonilación oxidativa de una amina en presencia de un compuesto que contiene grupos hidroxilo los correspondientes uretanos. En el transcurso de la reacción pueden aparecer como compuestos intermedios y/o productos secundarios eventualmente también las ureas que se basan en la amina, que pueden reaccionar posteriormente en el desarrollo posterior de la reacción mediante alcoholólisis con el compuesto que contiene grupos hidroxilo parcial o completamente para dar los correspondientes uretanos.

Básicamente pueden prepararse de manera dirigida las ureas, sin embargo también mediante carbonilación

oxidativa de aminas orgánicas en presencia de monóxido de carbono y oxígeno con ausencia de compuestos orgánicos que llevan grupos hidroxilo.

5 Para el procesamiento de la mezcla de reacción y para el aislamiento del producto pueden usarse los procedimientos conocidos por el experto o combinaciones discretivas de los procedimientos conocidos, por ejemplo destilación, cristalización, filtración, extracción, separación por medio de procedimiento de membrana etc. Los productos de partida, productos intermedios, disolventes y/o catalizadores pueden recuperarse y alimentarse de nuevo en el sitio adecuado en el procedimiento.

El procedimiento puede realizarse en lotes (de manera discontinua en cargas), de manera semicontinua o de manera continua.

10 El uretano obtenido puede transformarse preferentemente en otra etapa de procedimiento por ejemplo térmica o químicamente en el correspondiente isocianato. La termólisis puede realizarse por ejemplo de manera catalizada o no catalizada en sustancia o en presencia de un disolvente adecuado. El compuesto que contiene grupos hidroxilo puede recuperarse a este respecto y puede usarse de nuevo en la síntesis de uretano. Mediante el cierre del circuito del compuesto que contiene grupos hidroxilo puede diseñarse todo el procedimiento de manera económicamente  
15 atractiva, dado que deben compensarse únicamente pérdidas de compuesto que contiene grupos hidroxilo mediante reacciones secundarias irreversibles. También pueden someterse las ureas, aunque en condiciones más intensas, a una escisión de este tipo en el isocianato. Sin embargo se prefiere el uso de los uretanos.

20 La invención se refiere por consiguiente también a un procedimiento para la preparación de isocianatos mediante escisión térmica de uretanos o ureas, en el que se preparan uretanos o ureas mediante carbonilación oxidativa de las correspondientes aminas según el procedimiento de acuerdo con la invención usando los complejos de metal de transición de acuerdo con la invención y a continuación se transforman los uretanos o las ureas térmicamente en los correspondientes isocianatos.

Preferentemente se realizan a este respecto la carbonilación y la termólisis en una etapa de procedimiento.

El procedimiento de acuerdo con la invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

## 25 Ejemplos:

### Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

30 En un autoclave de acero inoxidable de 100 cm<sup>3</sup> con vaso de politetrafluoroetileno como inserto se mezclaron 0,0592 g (0,22 mmol) de **saliciliden-aminofenol-cobalto (II)** ([Co<sup>II</sup>(Sap)], véase también esquema de fórmula (vi)), 1,023 g (11,0 mmol) de anilina y 10,692 g (297,2 mmol) de metanol. El autoclave se llenó a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) con una mezcla de gas oxígeno (400 kPa) y gas monóxido de carbono (3600 kPa). Después de que se interrumpiera la alimentación de gas del autoclave, se colocó el autoclave en un bloque de calefacción de aluminio que se calentó hasta 200 °C. En el intervalo de 5 minutos alcanzó el autoclave una  
35 temperatura de reacción de 165 °C que entonces se mantuvo constante. Tras un tiempo de reacción de 3 horas se enfrió el autoclave mediante agua fría y hielo, hasta que éste alcanzó tras aproximadamente 5 minutos la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se sometió a estudio entonces cualitativa y cuantitativamente mediante cromatografía de gases, sirviendo naftaleno como patrón interno. La conversión de anilina ascendía al 100 %, el rendimiento de N-fenilcarbamato de metilo al 99 %.

### Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

40 La reacción mencionada en el ejemplo 1 se repitió en condiciones por lo demás iguales con 0,22 mmol de **azobisfenol-cobalto (II)** ([Co<sup>II</sup>(Abp)], véase también esquema de fórmula (vi)) como catalizador.

### Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

La reacción mencionada en el ejemplo 1 se repitió en condiciones por lo demás iguales con 0,22 mmol de **naftalidenaminofenol-cobalto (II)** ([Co<sup>II</sup>(Nap)], véase también esquema de fórmula (vi)) como catalizador.

### Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

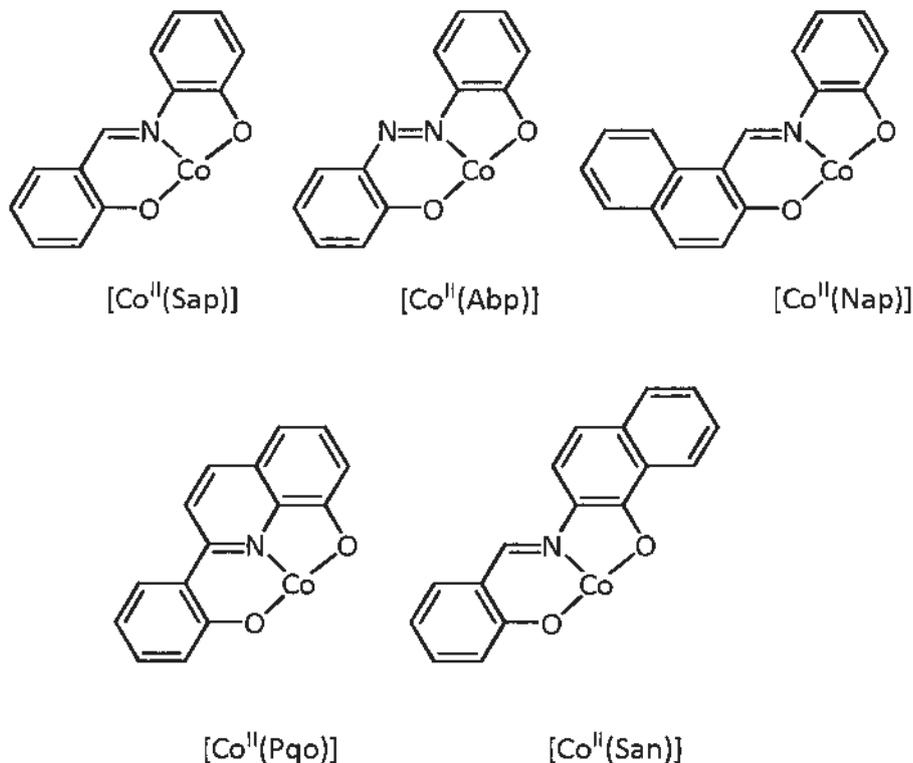
45 La reacción mencionada en el ejemplo 1 se repitió en condiciones por lo demás iguales con 0,22 mmol de **salicilidenaminonaftalenol-cobalto (II)** ([Co<sup>II</sup>(San)], véase también esquema de fórmula (vi)) como catalizador.

### Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

La reacción mencionada en el ejemplo 1 se repitió en condiciones por lo demás iguales con 0,22 mmol de **hidroxifenilquinolinol-cobalto (II)** ([Co<sup>II</sup>(Pqo)], véase también esquema de fórmula (vi)) como catalizador.

50

Esquema de fórmula (vi): catalizadores de acuerdo con la invención de los ejemplos 1 a 5



#### Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

- 5 La reacción mencionada en el ejemplo 1 se repitió en condiciones por lo demás iguales sin catalizador.

#### Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)

La reacción mencionada en el ejemplo 1 se repitió en condiciones por lo demás iguales con 0,22 mmol de **acetato de cobalto (II) tetrahidratado** Co<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub> como catalizador.

La siguiente tabla resume los resultados:

10

Tabla 1<sup>[a]</sup>: Resultados de los ejemplos 1 a 8

N.º de ejemplo	Catalizador <sup>[b]</sup>	Conversión <sup>[c]</sup> [%]	Selectividad <sup>[d]</sup> [%]	Rendimiento <sup>[d]</sup> [%]
1	[Co <sup>II</sup> (Sap)]	100	99	99
2	[Co <sup>II</sup> (Abp)]	100	93	93
3	[Co <sup>II</sup> (Nap)]	99	91	90
4	[Co <sup>II</sup> (San)]	93	80	74
5	[Co <sup>II</sup> (Pqo)]	88	87	77
6 (comparación)	-	12	no determinada	no determinado
7 (comparación)	Co <sup>II</sup> (OAc) <sub>2</sub>	66	45	30

[a] condiciones de reacción: 165 °C, 400 kPa de O<sub>2</sub>, 3600 kPa de CO, tiempo de reacción 3 h, proporción molar de catalizador con respecto a anilina = 1/50, proporción molar de metanol con respecto a anilina = 27/1.

[b] Abp = azobisfenol, Nap = naftalidenaminofenol, Pqo = hidroxifenilquinolinol, Sap = salicilidenaminofenol, San = salicilidenaminonaftalenol, OAc = acetato.

[c] de anilina.

[d] con respecto a N-fenilcarbamato de metilo.

**Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)**

El catalizador del ejemplo 2 se usó en una proporción molar de catalizador con respecto a anilina de 1/200 en condiciones por lo demás iguales.

**Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)**

- 5 El ejemplo 8 se repitió usando NaI en la proporción molar de NaI con respecto a anilina de 1/10.

La tabla 2 compara los resultados entre sí:

Tabla 2<sup>[a]</sup>: Resultados de los ejemplos 8 y 9

N.º de ejemplo	Catalizador <sup>[b]</sup>	Conversión <sup>[c]</sup> [%]	Selectividad <sup>[d]</sup> [%]	Rendimiento <sup>[e]</sup> [%]
8	[Co <sup>II</sup> (Abp)]	65	69	45
9 <sup>[e]</sup> (comparación)	[Co <sup>II</sup> (Abp)]	63	67	42

[a] condiciones de reacción: 165 °C, 400 kPa de O<sub>2</sub>, 3600 kPa de CO, tiempo de reacción 3 h, proporción molar de catalizador con respecto a anilina = 1/200, proporción molar de metanol con respecto a anilina = 27/1.

[b] Abp = azobisfenol.

[c] de anilina.

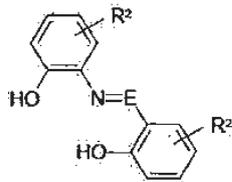
[d] con respecto a N-fenilcarbamato de metilo.

[e] se realiza usando el 10 % en mol de NaI (con respecto a anilina).

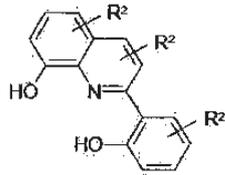
- 10 Tal como puede deducirse de la tabla 2, la reducción de la carga de catalizador conduce a una reducción del rendimiento y la selectividad (compárese el ejemplo 8 con el ejemplo 2). Los catalizadores de acuerdo con la invención son sin embargo tan eficientes que éstos hacen superfluo incluso en condiciones difíciles de este tipo el uso de promotores que contienen halógeno (compárese el ejemplo 8 con el ejemplo 9).

REIVINDICACIONES

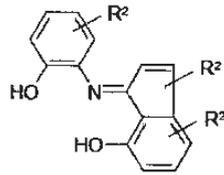
1. Procedimiento para la preparación de uretanos o ureas o mezclas de uretanos y ureas mediante carbonilación oxidativa de aminas orgánicas que contienen grupos amino primarios en presencia de monóxido de carbono, oxígeno y de un catalizador, **caracterizado porque**
- 5 como catalizador se usa un complejo de metal de transición que contiene la característica de estructura  $[M^{n+}(O\sim N\sim O)^1]^{(n-2)+}(L)_m(Z)_{n-2}$ , en la que M designa Co, n es = 2 o 3;  $(O\sim N\sim O)^2$  representa un ligando de quelato tridentado, dianiónico, que coordina con M a través de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, que se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH, que no son parte constituyente de los sustituyentes R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>, de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:
- 10



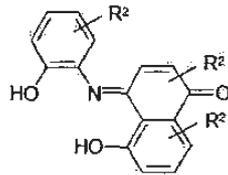
Tipo (L1); E = N, CR<sup>1</sup>



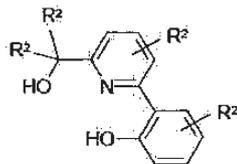
Tipo (L2)



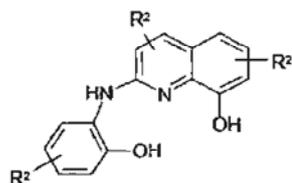
Tipo (L3a)



Tipo (L3b)



Tipo (L4)



Tipo (L5)

y en los que

5  $R^1$  representa un sustituyente seleccionado del grupo que está constituido por: hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo OR, en el que R representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo  $NRR'$ , en el que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C;

10  $R^2$  representa un sustituyente seleccionado del grupo que está constituido por: hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o grupo heteroarilo, en los que el grupo alquilo o grupo heteroarilo está enlazado respectivamente o bien a través de un enlace con el ligando tridentado o está condensado con el mismo a través de dos enlaces C-C, -COR, -COOR, -COOH, OH, OR,  $NRR'$ , en los que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C,

y

15  $R^2$  puede sustituir el anillo aromático una o varias veces;

L representa un ligando neutro;

m es = 0, 1, 2 o 3;

Z' representa un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que está constituido por: sulfonatos, carboxilatos, pseudohaluros,  $[BF_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$ ,  $[SbF_6]^-$ , nitrato, hidrogenosulfato, fluorosulfato y sulfato de metilo;

y

20 el procedimiento se realiza en condiciones de reacción libres de halógeno.

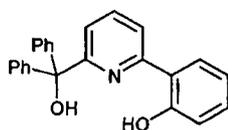
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que L se selecciona del grupo que está constituido por:

25 agua, compuestos aza-aromáticos, aminas cíclicas o acíclicas, amidas de ácido carboxílico cíclicas o acíclicas, ésteres de ácido carboxílico cíclicos o acíclicos, cetonas cíclicas o acíclicas, cetimas cíclicas o acíclicas, éteres alifáticos, alcoholes alifáticos o aromáticos, sulfóxidos, formamidas, organocarbonatos cíclicos o acíclicos, nitrilos.

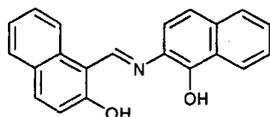
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que Z' se selecciona del grupo que está constituido por:

tosilato, mesilato, acetato, benzoato, cianuro, cianato, tiocianato, azida, nitrato, hidrogenosulfato y sulfato de metilo.

30 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ligando de quelato dianiónico  $(O\sim N\sim O)^{2-}$  se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:



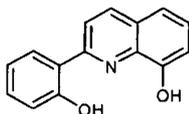
I



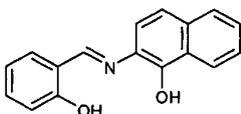
II



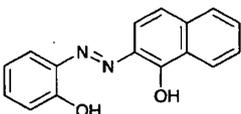
III



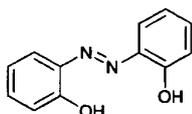
IV



V



VI



VII

5

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador se encuentra en una concentración del 0,01 % en mol al 10 % en mol, con respecto a un mol de grupos amino primarios.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la carbonilación oxidativa se realiza a temperaturas de 20 °C a 260 °C y a una presión parcial de monóxido de carbono absoluta de 100 kPa a 15000 kPa así como a una presión parcial de oxígeno absoluta de 10 kPa a 2000 kPa.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la carbonilación oxidativa de las aminas orgánicas se realiza en presencia de compuestos orgánicos que llevan grupos hidroxilo y conduce a la preparación de uretanos o mezclas de uretanos y ureas.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que los compuestos orgánicos que llevan grupos hidroxilo se seleccionan del grupo que está constituido por:

metanol, etanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, n-propanol, iso-propanol.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que como aminas orgánicas se usan mono- o diaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas y / o aromáticas.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que se usan anilina o toluidiamina como aminas aromáticas.

11. Uso de complejos de metales de transición que contienen la característica de estructura

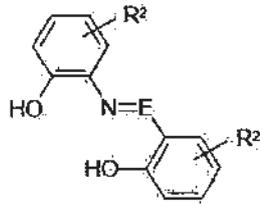
$[M^{n+}(O\sim N\sim O)^{2-}]^{(n-2)+}(L)_m(Z)_{n-2}$ , en la que

M designa Co;

n es = 2 o 3;

(O~N~O)<sup>2-</sup> representa un ligando de quelato tridentado, dianiónico, que coordina con M a través de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, que se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH, que no son parte constituyente de los sustituyentes R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>, de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:

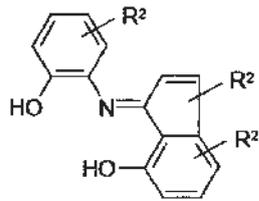
25



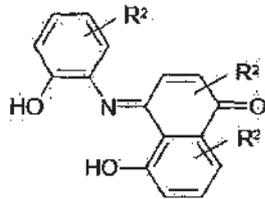
Tipo (L1); E = N, CR<sup>1</sup>



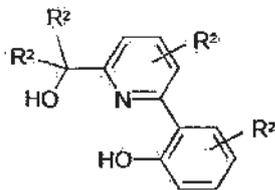
Tipo (L2)



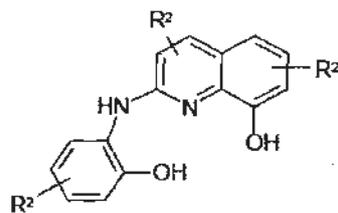
Tipo (L3a)



Tipo (L3b)



Tipo (L4)



Tipo (L5)

y en los que

R<sup>1</sup> representa un sustituyente seleccionado del grupo que está constituido por:

5 hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo OR, en el que R representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo NRR', en el que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C;

R<sup>2</sup> representa un sustituyente seleccionado del grupo que está constituido por:

10 hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o grupo heteroarilo, en los que el grupo alquilo o grupo heteroarilo está enlazado respectivamente o bien a través de un enlace con el ligando tridentado o está condensado con el mismo a través de dos enlaces C-C, -COR, -COOR, -COOH, OH, OR, NRR', en los que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C

y

R<sup>2</sup> puede sustituir el anillo aromático una o varias veces;

L representa un ligando neutro seleccionado del grupo que está constituido por:

15 agua, compuestos aza-aromáticos, aminas cíclicas o acíclicas, amidas de ácido carboxílico cíclicas o acíclicas, ésteres de ácido carboxílico cíclicos o acíclicos, cetonas cíclicas o acíclicas, cetiminas cíclicas o acíclicas, éteres alifáticos, alcoholes alifáticos o aromáticos, sulfóxidos, organocarbonatos cíclicos o acíclicos, nitrilos;

m es = 0, 1, 2 o 3

y

Z<sup>-</sup> representa un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que está constituido por:

20 sulfonatos, carboxilatos, pseudohaluros, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, nitrato, hidrogenosulfato, fluorosulfato y sulfato de metilo,

como catalizadores en procedimientos para la preparación de uretanos o ureas o mezclas de uretanos y ureas.

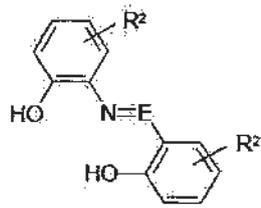
12. Uso de complejos de metales de transición que contienen la característica de estructura

$[M^{n+}(O\sim N\sim O)^{2-}]^{(n-2)+}(L)_m(Z)_{n-2}$ , en la que

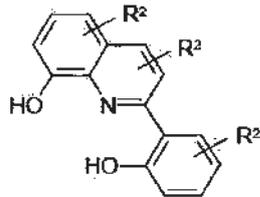
25 M designa Co,

n es = 2 o 3;

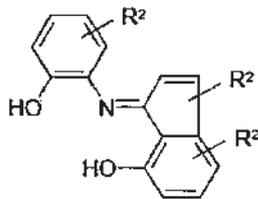
(O~N~O)<sup>2-</sup> representa un ligando de quelato tridentado, dianiónico, que coordina con M a través de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, que se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH, que no son parte constituyente de los sustituyentes R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>, de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está  
30 constituido por:



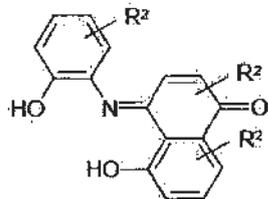
Tipo (L1); E = N, CR<sup>1</sup>



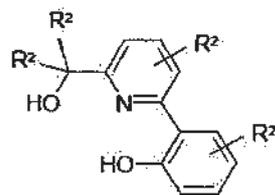
Tipo (L2)



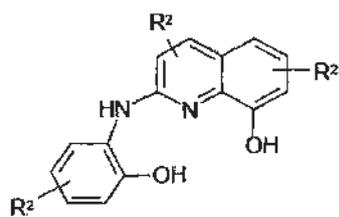
Tipo (L3a)



Tipo (L3b)



Tipo (L4)



Tipo (L5)

y en los que

R<sup>1</sup> representa un sustituyente seleccionado del grupo que está constituido por: hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o heteroarilo, un grupo OR, en el que R representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo NRR', en el que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C;

5 R<sup>2</sup> representa un sustituyente seleccionado del grupo que está constituido por: hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo o grupo heteroarilo, en los que el grupo alquilo o grupo heteroarilo está enlazado respectivamente o bien a través de un enlace con el ligando tridentado o está condensado con el mismo a través de dos enlaces C-C, -COR, -COOR, -COOH, OH, OR, NRR', en los que R y R' independientemente entre sí significan hidrógeno o un grupo arilo o alquilo con 1 a 20 átomos de C

10 y  
R<sup>2</sup> puede sustituir el anillo aromático una o varias veces;  
L representa un ligando neutro seleccionado del grupo que está constituido por: agua, compuestos aza-aromáticos, aminas cíclicas o acíclicas, amidas de ácido carboxílico cíclicas o acíclicas, ésteres de ácido carboxílico cíclicos o acíclicos, cetonas cíclicas o acíclicas, cetimas cíclicas o acíclicas, éteres alifáticos, alcoholes alifáticos o aromáticos, sulfóxidos, organocarbonatos cíclicos o acíclicos, nitrilos;

15 m es = 0, 1, 2 o 3

y

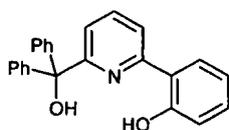
Z<sup>-</sup> representa un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que está constituido por: sulfonatos, carboxilatos, pseudohaluros, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, nitrato, hidrogenosulfato, fluorosulfato y sulfato de metilo,

20

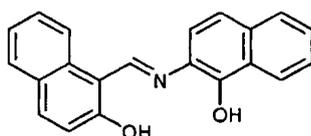
en la preparación de isocianatos.

13. Uso según la reivindicación 11 o 12, en el que (O~N-O)<sup>2-</sup> representa un ligando de quelato tridentado, dianiónico, que coordina con M a través de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, que se deriva mediante desprotonación de todas las funciones OH de ligandos de quelato neutros seleccionados del grupo que está constituido por:

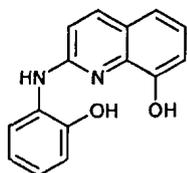
25



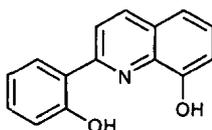
I



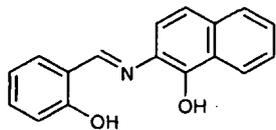
II



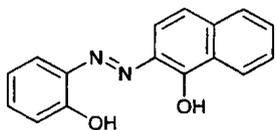
II



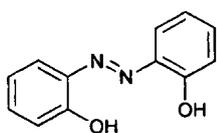
IV



V



VI



VII

- 5 14. Uso según la reivindicación 11, 12 o 13, en el que los ligandos tridentados, dianiónicos (O~N~O)<sup>2-</sup> ocupan tres sitios de coordinación meridionales del cobalto.