

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 500**

51 Int. Cl.:

B01J 31/24 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C07C 45/49 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2006 E 06763491 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 1924357**

54 Título: **Procedimiento de carbonilación mediante la adición de unas aminas secundarias impedidas estéricamente**

30 Prioridad:

07.09.2005 DE 102005042464

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

22.06.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1- 11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HESS, DIETER;
ORTMANN, DAGMARA;
MÖLLER, OLIVER;
WIESE, KLAUS-DIETHER;
FRIDAG, DIRK y
BÜSCHKEN, WILFRIED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 538 500 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 de carbonilación mediando la adición de unas aminas secundarias impedidas estéricamente

El invento se refiere a un procedimiento de carbonilación para la conversión química de un compuesto que es carbonilable en presencia de un catalizador de un compuesto complejo metálico, que se compone de un metal del grupo secundario VIII del Sistema Periódico de los elementos y de un ligando orgánico de fósforo, en presencia de una amina secundaria impedida estéricamente.

Los procedimientos de carbonilación son unos procedimientos que se usan frecuentemente en la química orgánica. Así, unos aldehídos se pueden preparar por hidroformilación catalítica (o por una reacción del tipo de "oxo") a partir de unas olefinas que tienen una cadena más corta en un átomo de carbono. La hidrogenación de estos aldehídos proporciona unos alcoholes, que se pueden usar por ejemplo para la producción de agentes plastificantes o como productos detergentes. La oxidación de los aldehídos proporciona unos ácidos carboxílicos, que se pueden utilizar por ejemplo para la producción de unos agentes aceleradores de la desecación para barnices o como agentes estabilizadores para unos polímeros de PVC (= poli(cloruro de vinilo))

La reacción entre compuestos olefínicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos que son más ricos en un átomo de C, es conocida como hidroformilación (oxilación). Como catalizadores se emplean en estas reacciones con frecuencia unos compuestos de los metales de transición de los grupos 8^o hasta 10^o del sistema periódico de los elementos, en particular unos compuestos de rodio y de cobalto. La hidroformilación con unos compuestos de rodio proporciona, en comparación con la catálisis con compuestos de cobalto, por regla general la ventaja de una quimioselectividad más alta y de un mejor aprovechamiento de las materias primas, y por consiguiente es más rentable en la mayor parte de los casos. En el caso de la hidroformilación catalizada por rodio se emplean en la mayor parte de los casos unos compuestos complejos que se componen de rodio y de manera preferida de unos compuestos de fósforo trivalente como ligandos. Unos ligandos conocidos son por ejemplo unos compuestos tomados de las clases formadas por las fosfinas, los fosfitos, y los fosfonitos. Una recopilación acerca de la hidroformilación de olefinas se encuentra en la referencia de B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds" [Catálisis homogénea aplicada con compuestos organometálicos], Vol. 1&2, VCH, Weinheim, Nueva York, 1996.

Cada sistema de catalizador (de cobalto o rodio) tiene sus ventajas y preferencias específicas. Según sean el material de partida empleado y el producto objetivo, se utilizan diferentes sistemas de catalizadores. Si se trabaja con rodio y trifenilfosfina, unas α -olefinas se pueden hidroformilar a unas presiones y unas temperaturas más bajas que con unos catalizadores de cobalto. Como un ligando que contiene fósforo se utiliza por regla general la trifenilfosfina en exceso, siendo necesaria una alta relación entre el ligando y el rodio, con el fin de aumentar la selectividad de la reacción para dar el producto n-aldehído deseado comercialmente..

El documento de patente europea EP 0441446 describe unos sistemas de catalizadores que se componen de una fuente de un metal del grupo VIII, de una fosfina, de una fuente de protones y de una amina terciaria.

Los documentos de patentes de los EE.UU. US-A-4.694.109 y US-A-4.879.416 conciernen a unos ligandos de bisfosfinas y a su empleo en la hidroformilación de olefinas a unas bajas presiones de un gas de síntesis. En especial, en el caso de la hidroformilación del propeno, con unos ligandos de este tipo se consiguen unas altas actividades y unas altas selectividades para n/i.

En el documento de solicitud de patente internacional WO-A-95/30680 se describen unos ligandos bidentados de fosfinas y su empleo en la catálisis, entre otras cosas, también en unas reacciones de hidroformilación.

Unas bisfosfinas puenteadas con ferroceno se divulgan por ejemplo en los documentos US-A-4.169.861, US-A-4.201.714 y US-A-4.193.943 como ligandos para hidroformilaciones.

La desventaja de los ligandos bidentados de fosfinas es la preparación relativamente costosa. Por lo tanto con frecuencia no es rentable emplear tales sistemas en unos procesos técnicos. Por lo demás, los compuestos de fosfitos son relativamente inestables. Así, el documento EP 0 676 405 describe que la estabilidad en almacenamiento de los fosfitos y fosfonitos se puede aumentar mediante la adición de unas aminas orgánicas y de una sal metálica que fija a los ácidos..

Los compuestos complejos de rodio y monofosfitos son unos apropiados catalizadores para la hidroformilación de unas olefinas ramificadas que tienen dobles enlaces situados internamente, pero es pequeña la selectividad para unos compuestos hidroformilados en los extremos. A partir del documento EP-A-0 155 508 se conoce la utilización de unos monofosfitos sustituidos con bisarileno en el caso de la hidroformilación catalizada por rodio de unas olefinas impedidas estéricamente, p.ej. el isobuteno.

Unos compuestos complejos de rodio y bisfosfitos catalizan la hidroformilación de unas olefinas lineales que tienen dobles enlaces situados en los extremos e internamente, resultando predominantemente unos productos que están hidroformilados en los extremos, y por el contrario las olefinas, que están ramificadas con unos dobles enlaces situados internamente en la proximidad de la ramificación, con frecuencia son convertidas químicamente sólo en una pequeña medida. Estos fosfitos, en el caso de su coordinación junto a un centro de un metal de transición, proporciona unos catalizadores con una actividad aumentada, pero el comportamiento de tiempo de vida útil de estos sistemas de catalizador es insatisfactorio, entre otras cosas a causa de la sensibilidad a la hidrólisis y a la oxidación que presentan los ligandos de fosfito. Mediante el empleo de unos bisarildioles sustituidos como eductos (productos de partida) para los ligandos de fosfitos, tal como se describe en los documentos EP-A-0 214 622 o EP-A-0 472 071, se pudieron conseguir unas considerables mejorías.

En virtud de la bibliografía, los compuestos complejos de rodio de estos ligandos son unos catalizadores de hidroformilación extremadamente activos para las α -olefinas. En los documentos US-A-4.668.651, US-A-4.748.261 y US-A-4.885.401 se describen unos ligandos de polifosfitos, con los cuales se pueden convertir químicamente unas α -olefinas, pero también el 2-buteno, con alta selectividad para dar los productos hidroformilados terminalmente. En el documento US-A-5.312.996 unos ligandos bidentados de este tipo se emplean también para la hidroformilación del butadieno.

Aun cuando los mencionados compuestos orgánicos de fósforo son unos buenos ligandos de compuestos complejos para catalizadores de hidroformilación con rodio, el o los ligando(s) de compuesto(s) complejo(s), o respectivamente el sistema de catalizador, tienen una sensibilidad relativamente alta, que conduce a que el sistema de catalizador o respectivamente los ligandos empleados se descompongan o respectivamente se oxiden frecuentemente de un modo relativamente rápido también en presencia de unos vestigios técnicamente inevitables de oxígeno o de peróxidos.

En unos procedimientos realizados a escala técnica, la exclusión completa del oxígeno es costosa. Por regla general, las olefinas y el gas de síntesis que se emplean contienen pequeñas cantidades de oxígeno y/o de compuestos que contienen oxígeno. Puesto que en el caso de las reacciones de carbonilación llevadas a cabo en la técnica, a causa del alto precio del catalizador la concentración del catalizador es pequeña en la mayor parte de los casos, ya unas pequeñas cantidades de oxígeno arrastrado dan lugar a un gran efecto negativo sobre la estabilidad y la actividad de los ligandos o respectivamente de los catalizadores de compuestos complejos metálicos. A partir de esto puede resultar un retroceso en el rendimiento de espacio y tiempo, una disminución de la selectividad o un consumo más alto del catalizador.

Subsistía, por lo tanto, la misión de desarrollar un procedimiento de carbonilación que, también en el caso de la utilización de unas sustancias de partida de calidad técnica usual, se distinga por el hecho de que él no presenta una o más de las desventajas más arriba mencionadas.

De un modo sorprendente se encontró por fin que la desactivación del sistema de catalizador, en el caso de unas reacciones de carbonilación se puede disminuir por medio de la adición de unas aminas secundarias impedidas estéricamente, es decir de unas aminas secundarias, que no tienen ningún átomo de hidrógeno junto a los dos átomos de carbono que están unidos directamente al átomo de nitrógeno.

Es un objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento de carbonilación, en el que se hace reaccionar con monóxido de carbono un compuesto que es carbonilable con monóxido de carbono, en presencia de un catalizador de compuesto complejo metálico de un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos, que como ligando tiene un compuesto orgánico de fósforo, el cual está caracterizado porque la carbonilación se lleva a cabo en presencia de una amina secundaria impedida estéricamente, de acuerdo con la reivindicación 1.

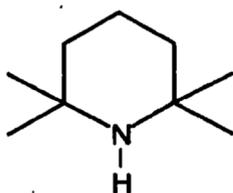
Es asimismo un objeto del presente invento una mezcla, que contiene un catalizador de compuesto complejo metálico de un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos, que como ligando tiene un compuesto orgánico de fósforo y una amina secundaria impedida estéricamente, de acuerdo con la reivindicación 12,.

El procedimiento conforme al invento tiene la ventaja de que se mejora manifiestamente la estabilidad del sistema del catalizador, en particular en relación con la sensibilidad a la oxidación y/o con la sensibilidad a la hidrólisis. Mediante la mejorada sensibilidad a la oxidación se pueden emplear también unas sustancias de partida, que tienen pequeñas cantidades de oxígeno como impureza. Además de esto, la realización de la reacción es más sencilla, puesto que ya no es imperativamente necesaria una exclusión del oxígeno en un 100 %. Mediante la mejorada estabilidad térmica de los ligandos, las reacciones de carbonilación se pueden llevar a cabo a unas temperaturas más altas, en las que, sin la adición de agentes estabilizadores que se efectúa conforme al invento, se puede observar una rápida descomposición de los ligandos. Por medio de la posibilidad de la realización de las reacciones de carbonilación a unas temperaturas más altas, se puede aumentar la velocidad de la reacción.

El procedimiento conforme al invento se describe seguidamente a modo de ejemplo, sin que el invento deba de estar restringido a estas formas de realización. Para un experto en la especialidad se establecen otras variantes, que asimismo son objeto del presente invento, cuya amplitud de uso se establece a partir de la memoria descriptiva y de las reivindicaciones de esta patente.

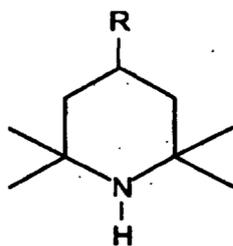
- 5 El procedimiento de carbonilación conforme al invento, en el que se hace reaccionar con monóxido de carbono un compuesto que es carbonilable con monóxido de carbono, en presencia de un catalizador de compuesto complejo metálico de un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos, que como ligando tiene un compuesto orgánico de fósforo, en particular un compuesto que tiene por lo menos un enlace de fósforo y oxígeno, se distingue por el hecho de que la carbonilación se lleva a cabo en presencia de una amina impedida estéricamente, de acuerdo con la reivindicación 1. La amina secundaria impedida estéricamente funciona en tal caso como un agente estabilizador

En el procedimiento conforme al invento se emplean unas aminas secundarias que tienen una unidad de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina II



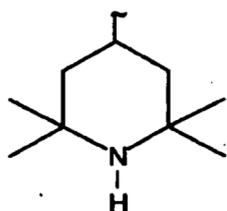
II

- 15 o respectivamente la 2,2,6,6-tetrametil-piperidina propiamente dicha. De manera especialmente preferida, se emplean aquellas aminas que tienen una unidad de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina, estando éstas sustituidas en la posición 4 y teniendo la estructura general IIa,



IIa

- 20 en donde R es igual a un radical orgánico, un grupo hidroxilo o un halógeno. El radical orgánico R puede ser p.ej. un radical orgánico que está unido a través de un heteroátomo, por ejemplo de un átomo de oxígeno, a la unidad estructural II'

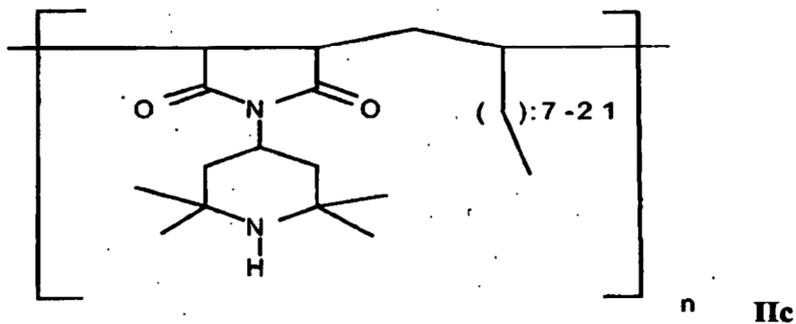
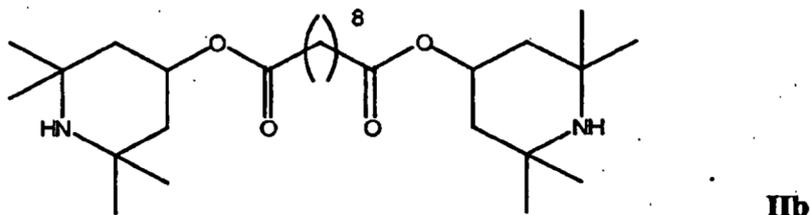


(II')

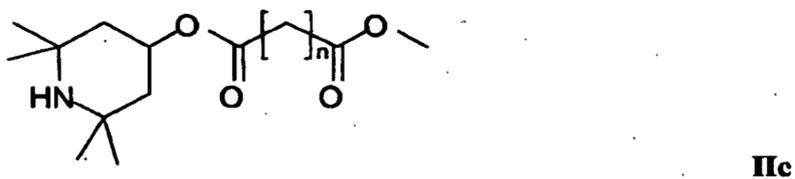
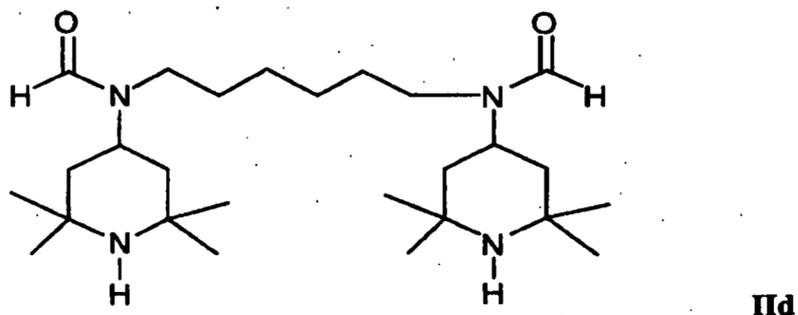
- 25 En particular, el radical orgánico puede tener unas estructuras poliméricas o ser un radical orgánico que tiene de 1 a 50 átomos de carbono y eventualmente unos heteroátomos. De manera especialmente preferida, el radical orgánico tiene unos grupos carbonilo, tales como unos grupos de ceto, de éster o de amida de ácido. El radical orgánico, que eventualmente tiene unos heteroátomos, puede ser en particular un radical hidrocarbilo con 1 a 50 átomos de carbono alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, heterocíclico, alifático-heterocíclico, aromático, aromático-aromático o alifático-aromático, sustituido o sin sustituir, pudiendo tener los radicales hidrocarbilo sustituidos unos sustituyentes, que se escogen entre unos grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios, unos grupos alicíclicos, unos grupos aromáticos, -N(R¹)₂, -NHR¹, -NH₂, de flúor, cloro, bromo, yodo, -CN, -C(O)-R¹, -C(O)H o -C(O)O-R¹, -CF₃, -O-R¹, -C(O)N-R¹, -OC(O)-R¹ y/o -Si(R¹)₃, con R¹ igual a un radical hidrocarbilo monovalente, que de manera preferida tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Si están presentes varios radicales hidrocarbilo R¹, entonces éstos pueden ser iguales o diferentes. Los sustituyentes están restringidos de manera preferida a aquellos que no tienen ninguna influencia sobre la reacción propiamente dicha. Unos sustituyentes especialmente preferidos se pueden escoger entre los halógenos, tales como p.ej. cloro, bromo o yodo, los radicales alquilo, tales como p.ej. metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, sec.-butilo, t-butilo, neo-pentilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, t-octilo, 2-etil-hexilo, iso-nonilo, iso-decilo u octadecilo, los radicales, arilo tales como p.ej. fenilo, naftilo o antracilo, los radicales alquilarilo, tales como p.ej. tolilo, xililo, dimetilfenilo, dietilfenilo, trimetilfenilo, trietilfenilo o p-alquilfenilo, los radicales aralquilo, tales como p.ej. bencilo o feniletilo, los radicales alicíclicos, tales como p.ej. ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclohexiletilo o

5 1-metilciclohexilo, los radicales alcoxi, tales como p.ej. metoxi, etoxi, propoxi, butoxi o pentoxi, los radicales ariloxi, tales como p.ej. fenoxi o naftoxi, $-OC(O)R^1$ o $-C(O)R^1$, tales como p.ej. acetilo, propionilo, trimetilacetoxi, trietilacetoxi o trifenilacetoxi, y los radicales sililo que tienen tres radicales hidrocarbilo ($-Si(R^1)_3$), tales como p.ej. trimetilsililo, trietilsililo o trifenilsililo. Son especialmente preferidos unos compuestos de la fórmula IIa, que como radicales R tienen aquellos que junto al eslabón de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina tienen a lo sumo un grupo, pero de manera especialmente preferida no tienen ningún otro grupo, $-N(R^1)_2$, $-NHR^1$ y/o $-NH_2$.

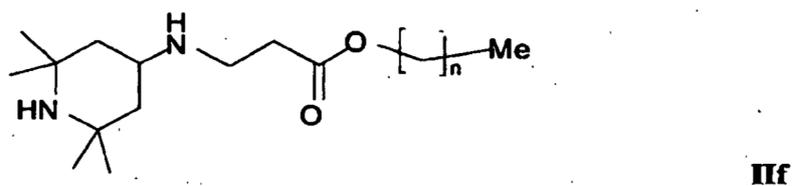
Como unas aminas secundarias que tienen una unidad estructural de acuerdo con la fórmula II, se pueden emplear de una manera muy especialmente preferida los compuestos que se exponen seguidamente, que tienen las fórmulas estructurales IIb hasta IIg, o sus derivados



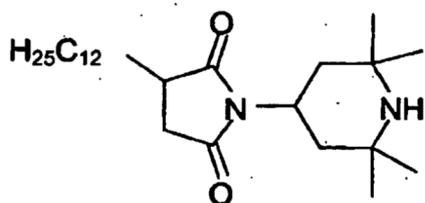
10 con n = de 1 hasta 20, de manera preferida de 1 hasta 10



con n = de 1 hasta 12, de manera preferida 8



15 con n = de 1 hasta 17, de manera preferida 13



IIg

Los compuestos de la fórmula II son de uso general como HALS (acrónimo de Hindered Amine Light Stabilizers = estabilizadores frente a la luz del tipo de una amina impedida) y se utilizan para la estabilización de ciertos polímeros frente al envejecimiento por causa de la luz. Numerosas publicaciones (Pieter Gijssman, Polymer Degradation and Stability [Degradación y estabilidad de unos polímeros] 43 (1994) 171-176; Peter P. Klemchuck, Matthew E. Gande, Polymer Degradation and Stability 22 (1988) 241-74; Peter P. Klemchuck, Matthew E. Gande, Makromol. Chem., Macromol. Symp. 28, 117-144, (1989)) se ocupan del mecanismo de la estabilización de ciertos polímeros, no habiéndose dado ninguna explicación definitiva hasta hoy en día. Unos compuestos de la fórmula II son usuales en el comercio y se pueden adquirir p.ej. de las entidades ICI America, Sigma-Aldrich, Fluka, ABCR, Ciba, BASF y Degussa. La preparación de algunos de estos compuestos se esboza por ejemplo en la cita Polymers & Polymer Composites [Polímeros y materiales compuestos poliméricos], vol. 8, nº 4, 2000.

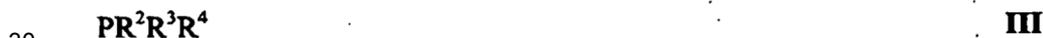
La amina secundaria impedida estéricamente se emplea en la mezcla de reacción de manera preferida en una relación molar con respecto al metal del catalizador de 0,1 por 1 hasta de 100 por 1, de manera preferida en la relación de 2 por 1 hasta de 50 por 1. Se puede llevar dentro del reactor de hidroformilación p.ej. junto con la olefina de partida que se ha empleado y/o con la solución de catalizador que se ha devuelto. La amina se aporta a la reacción de manera preferida en común con el ligando. De manera preferida, ya durante el almacenamiento del ligando o del catalizador de compuesto complejo se añade un compuesto de la fórmula II que es apropiado como amina secundaria.

Se ha de hacer mención al hecho de que, especialmente en el caso de la hidroformilación, en vez de las aminas secundarias impedidas se pueden emplear también los N-oxilos y los compuestos N-hidroxicos que se derivan de ellas, puesto que ellos son reducidos en las condiciones de la reacción para dar las aminas secundarias impedidas estéricamente.

El procedimiento de carbonilación conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida utilizando como ligandos unos compuestos trivalentes de los elementos del quinto grupo principal del sistema periódico de los elementos (nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, bismuto), en particular se emplean unos ligandos orgánicos de fósforo trivalentes.

Como ligandos orgánicos de fósforo se pueden emplear p.ej. los compuestos expuestos más adelante o respectivamente unos compuestos que contienen por lo menos uno de los grupos funcionales que se exponen.

Los compuestos de la fórmula III



tienen como radicales R^2 hasta R^4 exclusivamente unos radicales orgánicos, que están unidos todos ellos con un átomo de carbono al átomo de fósforo, tales como p.ej. unas fosfinas o un grupo fosfino.

Los compuestos de la fórmula IV



tienen como radicales R^2 y R^3 unos radicales orgánicos, que están unidos todos ellos con un átomo de carbono al átomo de fósforo y como radical R^5 un radical orgánico, que está unido al átomo de fósforo a través de un heteroátomo T, que se escoge entre oxígeno o nitrógeno. Para el caso de que T sea = oxígeno, tales compuestos son p.ej. unos fosfinitos o respectivamente se trata de un grupo fosfinito.

Los compuestos de la fórmula V



tienen como radical R^2 un radical orgánico, que está unido con un átomo de carbono al átomo de fósforo y como radicales R^5 y R^6 un radical orgánico que está unido al átomo de fósforo en cada caso a través de un heteroátomo T, que se escoge entre oxígeno o nitrógeno, pudiendo los heteroátomos ser iguales o diferentes. Cuando T es en cada caso oxígeno, tales compuestos son p.ej. unos fosfinitos o respectivamente se trata de un grupo fosfinito.

Los compuestos de la fórmula VI



VI

5 tienen como radicales R^5 hasta R^7 un radical orgánico, que está unido al átomo de fósforo en cada caso a través de un heteroátomo T, que se escoge entre oxígeno o nitrógeno, pudiendo los heteroátomos ser iguales o diferentes. Cuando T es en cada caso oxígeno, tales compuestos son p.ej. son unos fosfitos o respectivamente se trata de un grupo fosfito.

En las fórmulas estructurales III hasta VI T representa oxígeno, NH o NR^8 . Los radicales R^2 hasta R^8 son unos radicales orgánicos con 1 hasta 50 átomos de carbono, iguales o diferentes, los cuales pueden estar unidos unos con otros.

10 Tal como ya se ha mencionado, se pueden emplear como ligandos en particular también unos compuestos con dos o más grupos funcionales, tomados de los grupos III hasta VI, en el procedimiento conforme al invento.

15 En el caso de la presencia de unos compuestos con dos grupos orgánicos de fósforo funcionales, uno de los radicales R^2 hasta R^7 es bivalente (véase p.ej. la fórmula VIIb, en la que el radical R^2 es bivalente). Él une a los dos grupos funcionales y puede ser asociado con ambos. En el caso de unos compuestos con tres grupos de fósforo funcionales, uno de los radicales R^2 hasta R^7 es trivalente o dos de los radicales R^2 hasta R^7 son bivalentes. Los radicales plurivalentes unen a los grupos funcionales unos con otros. Algo análogo es válido para unos compuestos con más de tres grupos orgánicos de fósforo.

20 Unas clases generales de compuestos para tales compuestos orgánicos de fósforo bifuncionales son por ejemplo unas bisfosfinas (una combinación de III con III), unos bisfosfinitos (una combinación de IV con IV, cuando T es en cada caso un átomo de oxígeno), unos bisfosfonitos (una combinación de V con V, cuando todos los T son átomos de oxígeno) o unos bisfosfitos (una combinación de VI con VI, cuando todos los T son átomos de oxígeno). Además de esto, cada grupo funcional (III hasta VI) puede ser combinado con otro grupo funcional (III hasta VI), tal como por ejemplo unos fosfinitofosfonitos (IV combinado con V, cuando todos los T son átomos de oxígeno). Algo análogo es válido para unos compuestos de por lo menos tres tipos diferentes (III hasta VI) de compuestos orgánicos de fósforo.

25 El procedimiento de carbonilación de acuerdo con el invento se lleva a cabo de manera preferida, empleando como ligando orgánico de fósforo un compuesto de la fórmula



VII

30 con x = un número entero de 1 a 10, de manera preferida de 1 a 4 y de manera especialmente preferida con x = 2, R^2 = un radical orgánico de x valencias y R^3 y R^4 = un radical orgánico, pudiendo los R^3 y R^4 ser iguales o diferentes y pudiendo estar unidos con otros por enlaces covalentes, realizándose que cuando x es ≥ 2 , los radicales R^3 y R^4 de las unidades estructurales $[PR^3R^4]$ pueden ser en cada caso diferentes. De manera especialmente preferida, en el procedimiento conforme al invento se emplea como un ligando orgánico de fósforo un compuesto que se escoge entre las fórmulas VIIa, VIIb o VIIc



VIIa



VIIb



VIIc

35 con R^3 , R^4 , R^3 y R^4 = un radical orgánico, siendo los R^3 y R^3 y/o los R^4 y R^4 diferentes y pudiendo los radicales R^3 y R^4 así como R^3 y R^4 ser iguales o diferentes y pudiendo estar unidos unos con otros por enlaces covalentes. Los compuestos de la fórmula VIIb, son un caso especial de los compuestos de la fórmula VIIc, en los cuales los radicales orgánicos de fósforo $[PR^3R^4]$ son en cada caso idénticos. Los radicales R^2 , R^3 , R^4 , R^3 y R^4 son de manera preferida unos radicales orgánicos, que pueden no tener ningún heteroátomo o tener como heteroátomos p.ej. oxígeno o azufre. De manera especialmente preferida los radicales R^2 , R^3 , R^4 , R^3 y R^4 son unos radicales orgánicos que están unidos al fósforo a través de un heteroátomo, de manera preferida oxígeno o nitrógeno, o son unos radicales orgánicos, en particular unos radicales hidrocarbilo que están unidos al fósforo a través de un átomo de carbono.

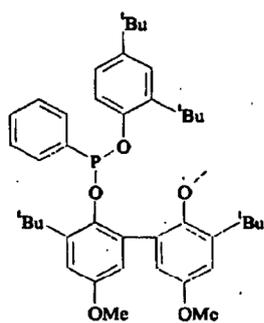
45 Unos posibles compuestos de ligandos de acuerdo con la fórmula VII son unas fosfinas, unos fosfinitos, unos fosfonitos o unos fosfitos, o respectivamente cuando están presentes dos o más grupos orgánicos de fósforo, unos bis- o polifosfitos, unos bis- o polifosfinitos o unos bis- o polifosfonitos o sino también unos ligandos, que tienen dos o más grupos orgánicos de fósforo diferentes, tales como p.ej. unos fosfinito-fosfonitos, unos fosfinito-fosfitos o unos fosfonito-fosfitos. Por consiguiente los radicales R^2 , R^3 , R^4 , R^3 y R^4 pueden ser unos radicales orgánicos que están unidos al fósforo directamente o través de un átomo de oxígeno, en particular unos radicales hidrocarbilo que pueden estar sustituidos o sin sustituir.

50 De manera preferida, dentro de los ligandos de acuerdo con la fórmula VII no deben de entenderse unos compuestos de fosfoamidito.

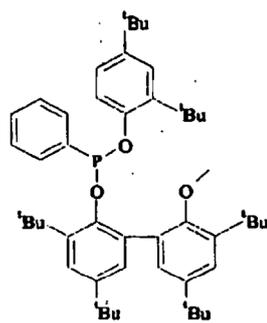
Como ligandos de fosfinas son apropiados en particular unos compuestos de trialquil- o triaril-fosfinas para el empleo el procedimiento conforme al invento. Unos preferidos ligandos de fosfinas son p.ej. las trifenilfosfinas sustituidas o no sustituidas, en particular también unas trifenilfosfinas, en cuyos casos el por lo menos uno de los radicales fenilo tiene un radical sulfonato. Unas fosfinas especialmente preferidas se escogen entre: trifenilfosfina, tris(p-tolil)fosfina, tris(m-tolil)fosfina, tris(o-tolil)fosfina, tris(p-metoxifenil)fosfina, tris(p-dimetilaminofenil)fosfina, triciclohexil-fosfina, triciclopentilfosfina, trietilfosfina, tri-(1-naftil)fosfina, tribencil-fosfina, tri-n-butilfosfina y tri-t-butilfosfina.

Unos habituales ligandos de fosfinito se describen, entre otras referencias, en los documentos US-A-5.710.344, WO-A-95/06627, US-A-5.360.938 o en el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-07-082281. Unos ejemplos de ellos son la difenil(fenoxi)-fosfina y sus derivados, en los que los átomos de hidrógeno están reemplazados total o parcialmente por unos radicales alquilo y/o arilo o por unos átomos de halógeno, la difenil(metoxi)fosfina y la difenil(etoxi)fosfina.

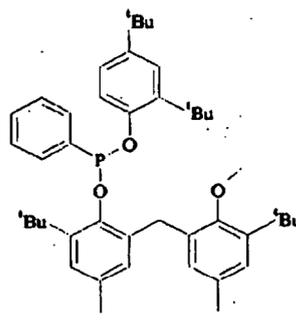
Como ligandos de fosfonitos se pueden emplear todos los ligandos, que tienen por lo menos dos radicales orgánicos que están unidos a través de un átomo de oxígeno y un radical orgánico que está unido a través de un átomo de carbono, pudiendo dos o más de estos radicales estar unidos unos con otros por enlaces covalentes. Unos ejemplos de fosfonitos, que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento son, por ejemplo, la metildietoxifosfina, la fenildimetoxifosfina, la fenildifenoxyfosfina, la 2-fenoxi-2H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina y sus derivados, en los que los átomos de hidrógeno están reemplazados total o parcialmente por radicales alquilo y/o arilo o por átomos de halógeno, y unos ligandos que se han descrito en los documentos WO-A-98/43935, JP-A-09-268152 y en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-198 10 794 y en los documentos DE-A-199 54 721 y DE-A-199 54 510. Unos ligandos que son apropiados especialmente para el procedimiento conforme al invento y en particular para una hidroformilación se describen p.ej. mediante las formulas generales indicadas en el documento DE-A-199 54 721. Unos ligandos de fosfonitos empleados de manera muy especialmente preferida en el procedimiento conforme al invento, son aquellos que se escogen entre los compuestos de las fórmulas VIIa-1 hasta VIIa-24



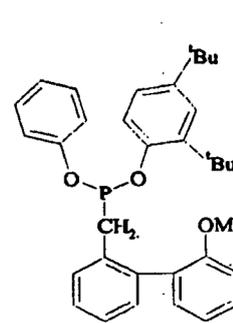
VIIa-1



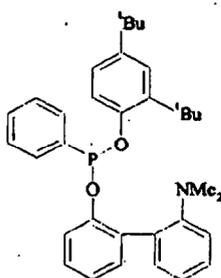
VIIa-2



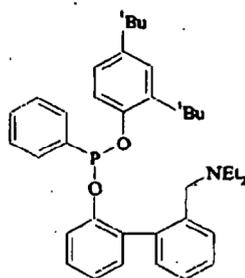
VIIa-3



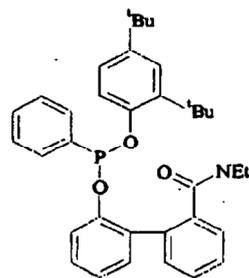
VIIa-4



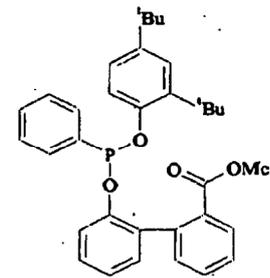
VIIa-5



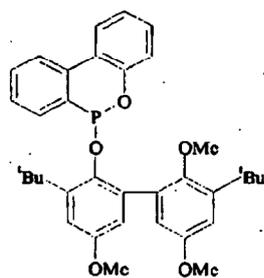
VIIa-6



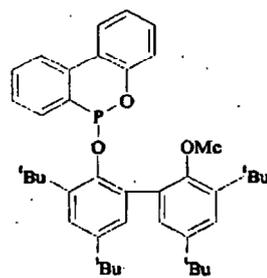
VIIa-7



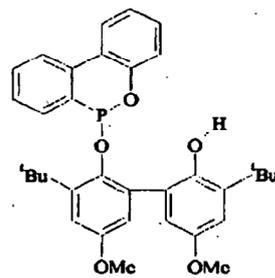
VIIa-8



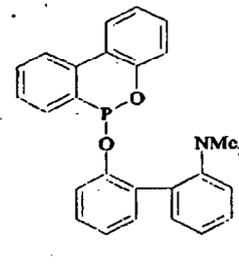
VIIa-9



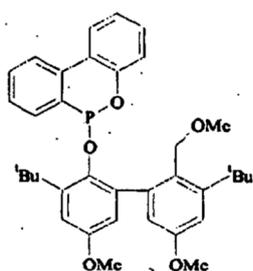
VIIa-10



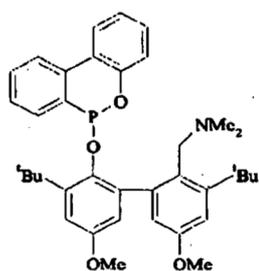
VIIa-11



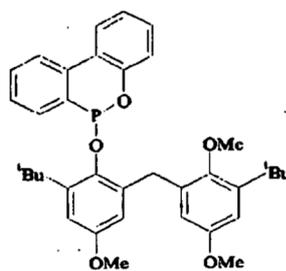
VIIa-12



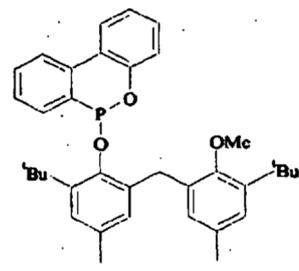
VIIa-13



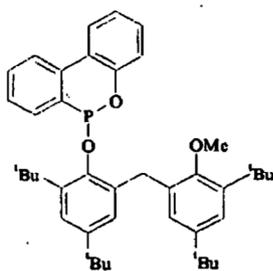
VIIa-14



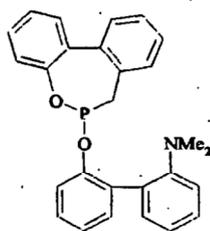
VIIa-15



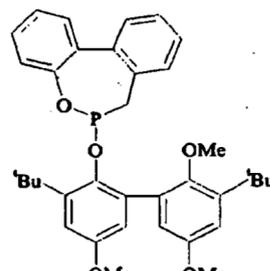
VIIa-16



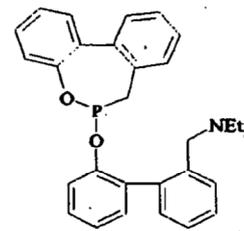
VIIa-17



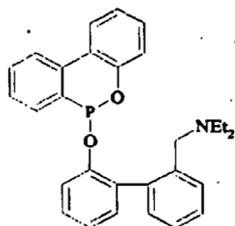
VIIa-18



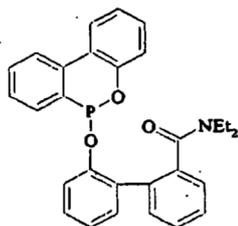
VIIa-19



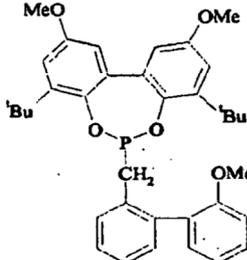
VIIa-20



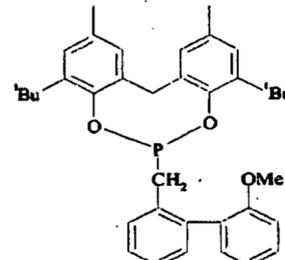
VIIa-21



VIIa-22



VIIa-23



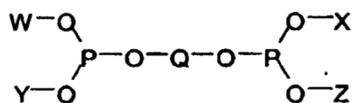
VIIa-24

5 Unos ligandos bien apropiados para el procedimiento conforme al invento son unos fosfitos. Como ligandos de fosfitos son apropiados para emplearse en el procedimiento conforme al invento en particular unos compuestos de trialquil- o triarilfosfitos en particular sustituidos. Unos ligandos de fosfitos especialmente preferidos son p.ej. los fosfitos de trifenilo sustituidos o sin sustituir, en particular unos trifenilfosfitos en los que por lo menos uno de los radicales fenilo tiene un radical de sulfonato. Ejemplos de fosfitos son p.ej.: el fosfito de trimetilo, el fosfito de trietilo, el fosfito de tri-n-propilo, el fosfito de tri-i-propilo, el fosfito de tri-n-butilo, el fosfito de tri-i-butilo, el fosfito de tri-t-butilo, el fosfito de tris(2-etilhexilo), el fosfito de trifenilo, el fosfito de tris(2,4-di-t-butil-fenilo), el fosfito de tris(2-t-butil-4-metoxifenilo), el fosfito de tris(2-t-butil-4-metil-fenilo) y el fosfito de tris(p-cresilo). Además de esto son ligandos apropiados unos ligandos de fosfitos impedidos estéricamente, tal como los que se describen, entre otras referencias, en los documentos EP-A-155 508, US-A-4.668.651, US-A-4.748.261, US-A-4.769.498, US-A-4.774.361, US-A-4.835.299, US-A-4.885.401, US-A-5.059.710, US-A-5.113.022, US-A-5.179.055, US-A-5.260.491, US-A-5.264.616, US-A-5.288.918, US-A-5.360.938. EP-A-472 071, EP-A-518 241 y WO-A-97/20795.

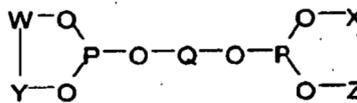
15 Unos posibles ligandos de acuerdo con la fórmula VIIc son unos compuestos de fosfitos y fosfinas, unos compuestos de fosfitos y fosfonitos, unos compuestos de fosfitos y fosfinitos, unos compuestos de fosfitos y fosfitos, unos compuestos de fosfinas y fosfinas, unos compuestos de fosfinitos y fosfinas, unos compuestos de fosfonitos y fosfinas, unos compuestos de fosfinitos y fosfinitos, unos compuestos de fosfinitos y fosfinitos o unos compuestos de fosfonitos y fosfonitos. Unos posibles compuestos de ligandos de acuerdo con la fórmula VIIb son unas bisfosfinas, unos bisfosfinitos, unos bisfosfonitos y unos bisfosfitos.

25 Unas bisfosfinas utilizables para el procedimiento conforme al invento, así como su preparación, se describen en p.ej. en el documento WO 02/076996. Las bisfosfinas que allí se describen, que son preferidas para el procedimiento conforme al invento, son aquellas en las que R^2 es un radical alquil-arilo de dos enlaces sustituido o sin sustituir ($-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$), tienen la fórmula $[\text{R}^4\text{R}^3\text{P}]-\text{R}^2-[\text{PR}^3\text{R}^4]$. Son asimismo apropiadas para el procedimiento conforme al invento unas difosfinas de la fórmula $[\text{R}^4\text{R}^3\text{P}]-\text{Ar}-[\text{PR}^3\text{R}^4]$, en las que el radical R^2 es un radical arilo Ar de dos enlaces.

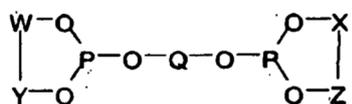
Unos compuestos de la fórmula VIIc pueden ser p.ej. los siguientes compuestos



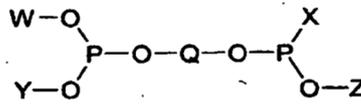
VIIc-1



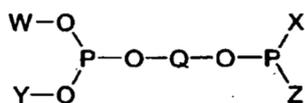
VIIc-2



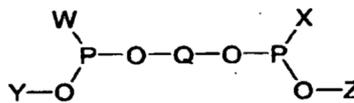
VIIc-3



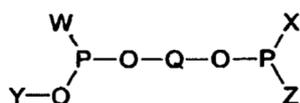
VIIc-4



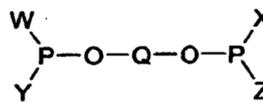
VIIc-5



VIIc-6



VIIc-7

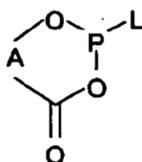


VIIc-8,

5 con W, X, Y y Z iguales a unos radicales hidrocarbilo alifáticos, alicíclicos, alifáticos-alicíclicos, heterocíclicos, alifáticos-heterocíclicos, aromáticos-aromáticos o alifáticos-aromáticos sustituidos o no sustituidos, con 1 hasta 50 átomos de carbono, siendo los W, X, Y y Z iguales diferentes o estando unidos unos con otros por enlaces covalentes, y con Q igual a un radical hidrocarbilo por lo menos divalente, alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, heterocíclico, alifático-heterocíclico, aromático, aromático-aromático o alifático-aromático sustituido o sin sustituir, con 1 hasta 50 átomos de carbono. Los radicales hidrocarbilo sustituidos pueden tener uno o varios sustituyentes que se escogen entre unos grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios, unos grupos alicíclicos, unos grupos aromáticos, -N(R⁸)₂, -NHR⁹, -NH₂, flúor, cloro, bromo, yodo, -CN, -C(O)-R¹⁰, -C(O)H o -C(O)O-R¹¹, -CF₃, -O-R¹², -C(O)N-R¹³, -OC(O)-R¹⁴ y/o -Si(R¹⁵)₃, con R⁸ hasta R¹⁵ iguales a un radical hidrocarbilo monovalente, que preferiblemente tiene de 1 hasta 20 átomos de carbono. Si están presentes varios radicales hidrocarbilo R⁸ hasta R¹⁵, entonces éstos pueden ser iguales o diferentes. Los sustituyentes están restringidos de manera preferida a los que no tienen ninguna influencia sobre la reacción propiamente dicha. Unos sustituyentes especialmente preferidos pueden estar escogidos entre los halógenos, tales como p.ej. cloro, bromo o yodo, los radicales alquilo, tales como p.ej. metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, sec.-butilo, t-butilo, neo-pentilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, t-octilo, 2-etil-hexilo, iso-nonilo, iso-decilo u octadecilo, los radicales arilo, tales como p.ej. fenilo, naftilo o antracilo, los radicales alquilarilo, tales como p.ej. tolilo, xililo, dimetilfenilo, dietilfenilo, trimetilfenilo, trietilfenilo o p-alquilfenilo, los radicales aralquilo, tales como p.ej. bencilo o feniletilo, los radicales alicíclicos tales como p.ej. ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclohexiletilo o 1-metil-ciclohexilo, los radicales alcoxi, tales como p.ej. metoxi, etoxi, propoxi, butoxi o pentoxi, los radicales ariloxi, tales como p.ej. fenoxi o naftoxi, -OC(O)R¹⁴ o -C(O)R¹⁰, tales como p.ej. acetilo, propionilo, trimetilacetoxi, trietilacetoxi o trifenilacetoxi, y los radicales sililo que tienen tres radicales hidrocarbilo (-Si(hidrocarbilo)₃, tales como p.ej. trimetilsililo, trietilsililo o trifenilsililo.

10 Ejemplos de unos compuestos que se pueden emplear como bisfosfitos en el procedimiento conforme al invento se describen p.ej. en el documento WO 02/00670 siendo descritos entre los compuestos de la "fórmula III" que allí se indica (que no es idéntica a la fórmula III de este documento de patente), que cumplen con la fórmula VIIb del presente invento.

Una forma especial de los bisfosfitos la constituyen los denominados fosfitos de bisacilo o fosfitos de acilo-fosfitos, que tienen dos veces o respectivamente una vez la unidad estructural S



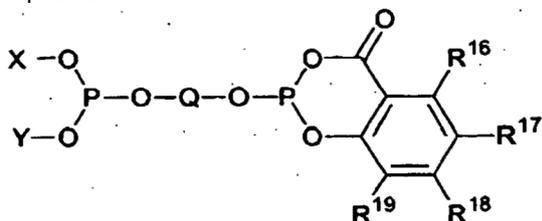
(S)

30 siendo A un radical alquilo o arilo de dos enlaces, sustituido o sin sustituir, que puede formar un sistema anular de acuerdo con la unidad estructural S, y siendo el radical L un radical orgánico que está unido con el átomo de fósforo a través de un átomo de oxígeno o de carbono. Una forma especial de realización de los fosfitos de bisacilo se indica en p.ej. en el documento WO 03/016320 con las fórmulas I y II (en cada caso con k = 2). Los compuestos de las fórmulas A hasta H que se indican en ese documento WO 03/016320 cumplen en tal caso con la fórmula VIIb del

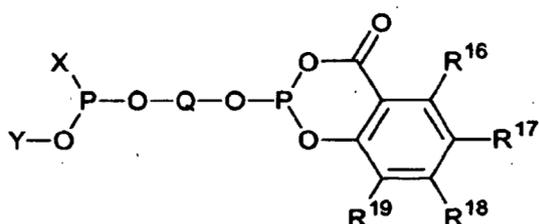
35

presente invento, mientras que los compuestos de las fórmulas I hasta M procedentes de ese documento WO 03/016320 son ejemplos de unos compuestos de la fórmula VIIc que se pueden emplear como un ligando orgánico de fósforo también en el procedimiento conforme al invento.

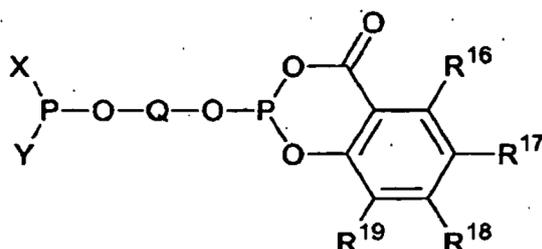
5 Unos ejemplos generales para unos compuestos de fosfitos de acilo de la fórmula VIIc son los siguientes compuestos:



VIIc-9



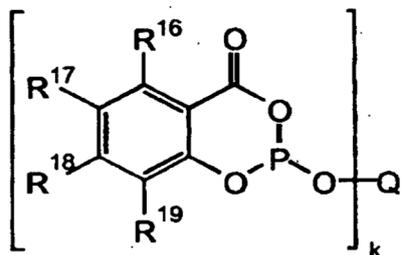
VIIc-10



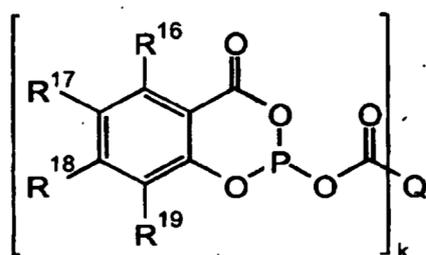
VIIc-11

con X e Y iguales a unos radicales hidrocarbilo alifáticos, alicíclicos, alifáticos-alicíclicos, heterocíclicos, alifáticos-heterocíclicos, aromáticos-aromáticos o alifáticos-aromáticos sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 50 átomos de carbono, siendo X e Y iguales diferentes o estando unidos unos con otros por enlaces covalentes, y con Q igual a un radical hidrocarbilo por lo menos divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, heterocíclico, alifático-heterocíclico, aromático, aromático-aromático o alifático-aromático sustituido o sin sustituir, que tiene de manera preferida de 1 hasta 50 átomos de carbono, teniendo los radicales hidrocarbilo sustituidos, como sustituyentes, aquellos que se escogen entre $-N(R^{20})_2$, NHR^{20} , $-NH_2$, flúor, cloro, bromo, yodo, $-OH$, $-CN$, $-C(O)-R^{20}$, $-C(O)H$ o $-C(O)O-R^{20}$, $-CF_3$, $-O-R^{20}$, $-C(O)N-R^{20}$, $-OC(O)-R^{20}$ y/o $-Si(R^{20})_3$, con R^{20} igual a un radical hidrocarbilo monovalente que preferentemente tiene de 1 hasta 20 átomos de carbono, realizándose que cuando están presentes varios radicales hidrocarbilo R^{20} , éstos pueden ser iguales o diferentes, y estando escogidos R^{16} hasta R^{19} , en cada caso independientemente unos de otros, a partir de unos radicales hidrocarbilo monovalentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos, heteroaromáticos, alifáticos-alicíclicos mixtos, alifáticos-aromáticos mixtos, heterocíclicos, alifáticos-heterocíclicos mixtos, sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 50 átomos de carbono, H, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ con $j = 0 - 9$, $-OR^{21}$, $-COR^{21}$, $-CO_2R^{21}$, $-CO_2M$, $-SR^{21}$, $-SO_2R^{21}$, $-SOR^{21}$, $-SO_3R^{21}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{21}R^{22}$, $-NR^{21}R^{22}$, $-N=CR^{21}R^{22}$, estando escogidos R^{21} y R^{22} independientemente unos de otros, entre H, unos radicales hidrocarbilo monovalentes alifáticos y aromáticos sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 25 átomos de carbono, y siendo M un ion de un metal alcalino, formalmente medio ion de un metal alcalino-térreo, de amonio o de fosfonio, o formando unos radicales R^{16} hasta R^{19} contiguos en común un sistema anular condensado aromático, heteroaromático, alifático, aromático-alifático mixto o heteroaromático-alifático mixto sustituido o sin sustituir; teniendo los radicales hidrocarbilo sustituidos como sustituyentes aquellos que se escogen entre $-N(R^{23})_2$, $-NHR^{23}$, $-NH_2$, flúor, cloro, bromo, yodo, $-OH$, $-CN$, $-C(O)-R^{23}$, $-C(O)H$ o $-C(O)O-R^{23}$, $-CF_3$, $-O-R^{23}$, $-C(O)N-R^{23}$, $-OC(O)-R^{23}$ y/o $-Si(R^{23})_3$, con R^{18} igual a un radical hidrocarbilo monovalente que tiene de manera preferida de 1 hasta 20 átomos de carbono, realizándose que cuando están presentes varios radicales hidrocarbilo R^{23} , éstos pueden ser iguales o diferentes, y los radicales R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} son iguales o diferentes.

Una fórmula general para unos compuestos de fosfitos de bisacilo, empleados preferentemente como ligandos en el procedimiento conforme al invento, la reproducen las fórmulas VIIb-1 y VIIb-2.



VIIb-1



VIIb-2

5 siendo $k = 2$ y teniendo R^{16} , R^{17} , R^{18} , y R^{19} los significados que se han indicado para las fórmulas VIIc-9 hasta VIIc-11, siendo Q un radical hidrocarbilo divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico mixto, heterocíclico, alifático-heterocíclico mixto, aromático, heteroaromático, alifático-aromático mixto sustituido o sin sustituir, con 1 hasta 50 átomos de carbono, pudiendo contener oxígeno, azufre y/o nitrógeno unas porciones alifáticas de Q, y pudiendo los radicales hidrocarbilo sustituidos Q tener como sustituyentes los mismos que para R^{16} hasta R^{19} . La preparación de tales compuestos así como de otras formas de realización preferidas se puede extraer del documento WO
10 03/016320.

Como un compuesto de partida que se ha de carbonilar se puede emplear en el procedimiento conforme al invento p.ej. un compuesto olefinicamente insaturado, escogido entre las alfa-olefinas, las olefinas internas, las cicloolefinas, los alquenal-alkil-éteres y los alquenoles, pudiendo estos compuestos estar en cada caso sustituidos o sin sustituir. Unos ejemplos de apropiados compuestos alfa-olefínicos son p.ej. propeno, buteno, penteno, butadieno, pentadieno,
15 1-hexeno, 1-hepteno 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 2-etil-1-hexeno, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 3-ciclohexil-1-buteno, estireno, 4-vinil-ciclohexeno, acetato de alilo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, alil-metil-éter, vinil-metil-éter, vinil-etil-éter, alcohol alílico, 3-fenil-1-propeno, hex-1-en-4-ol, oct-1-en-4-ol, acetato de 3-butenilo, propionato de alilo, butirato de alilo, 7-octenoato de n-propilo, ácido 7-octenoico, 5-hexenamida, 1-metoxi-2,7-octadieno y 3-metoxi-1,7-octadieno. Si el procedimiento conforme al
20 invento es una hidroformilación, entonces los compuestos de partida que se han de carbonilar se escogen de manera preferente entre las olefinas o unas mezclas de olefinas. En particular, se pueden emplear unas monoolefinas con 3 hasta 24, de manera preferida con 4 hasta 16, de manera especialmente preferida con 3 hasta 12 átomos de carbono que tienen unos dobles enlaces C-C situados en los extremos o en el interior, tales como p.ej. 1- o 2-penteno, 2-metil-buteno-1, 2-metil-buteno-2, 3-metil-buteno-1, 1-, 2- o 3-hexeno, la mezcla de olefinas de C_6 que resulta en el caso de la dimerización de propeno (dipropeno), heptenos, 2- o 3-metil-1-hexeno, octenos, 2-metil-heptenos, 3-metil-heptenos, 5-metil-hepteno-2, 6-metil-hepteno-2, 2-etil-hexeno-1, la mezcla de olefinas de C_8 isómeras que resulta en el caso de la dimerización de butenos (dibuteno), nonenos, 2- o 3-metil-octenos, la mezcla de olefinas de C_9 que resulta en el caso de la trimerización de propeno (tripropeno), decenos, 2-etil-1-octeno, dodecenos, la mezcla de olefinas de C_{12} que resulta en el caso de la tetramerización de propeno o de la trimerización de butenos (tetrapropeno o tributeno), tetradeceno, hexadecenos, la mezcla de olefinas de C_{16} que
30 resulta en el caso de la tetramerización de butenos (tetrabuteno) así como unas mezclas de olefinas que se preparan por una cooligomerización de olefinas con diferentes números de átomos de carbono (de manera preferida de 2 hasta 4), eventualmente después de una separación por destilación en unas fracciones que tienen unas longitudes de cadenas iguales o similares. Asimismo se pueden emplear unas olefinas o unas mezclas de olefinas que se han producido mediante una síntesis de Fischer-Tropsch así como unas olefinas que se habían obtenido por oligomerización de eteno, o unas olefinas que son accesibles a través de unas reacciones de metátesis. Unos eductos preferidos son unas mezclas de olefinas de C_4 , C_8 , C_9 , C_{12} o C_{16} .

Junto al monóxido de carbono y al compuesto de partida que se ha de carbonilar se puede emplear en el procedimiento conforme al invento, como otro partícipe en la reacción, por lo menos un compuesto que se escoge
40 entre hidrógeno, agua, una amina o un alcohol. De manera especialmente preferida, junto al monóxido de carbono y al compuesto de partida que se ha de carbonilar, se emplea como otro partícipe en la reacción por lo menos hidrógeno, p.ej. en forma de un gas de síntesis, y se lleva a cabo una reacción de hidroformilación.

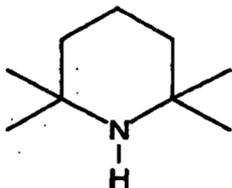
El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo con diferentes catalizadores y/o ligandos.

Como un metal activo catalíticamente entran en cuestión los metales del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos, tales como p.ej. rodio, cobalto, platino o rutenio, empleándose de manera especialmente preferida cobalto o rodio como un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos.

- 5 El complejo de catalizador activo para la carbonilación se forma en tal contexto a partir de una sal o de un compuesto del metal (compuesto precursor de catalizador), del ligando, del monóxido de carbono y eventualmente del otro partícipe en la reacción, se forma en el caso de la hidroformilación el hidrógeno. Convenientemente, esto se realiza in situ durante la reacción de carbonilación, es decir p.ej. durante la hidroformilación. Unos compuestos precursores de catalizadores usuales son por ejemplo unos octanoatos o acetilacetatos.
- 10 Si el procedimiento conforme al invento es una hidroformilación, ésta se lleva a cabo de manera preferente de acuerdo con unas prescripciones conocidas tal como se han descrito p.ej. en la referencia de J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide" [Nueva síntesis con monóxido de carbono], editorial Springer, Berlín, Heidelberg, Nueva York, páginas 95 y siguientes, (1980).
- 15 La relación molar del metal al ligando está situada de manera preferida en 0,1/1 hasta 1/1.000, de manera preferida en 1/1 hasta 1/100 y de manera especialmente preferida en 1/1 hasta 1/50. El procedimiento para la carbonilación conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida de tal manera que el ligando orgánico de fósforo se emplea en una relación molar con el metal tal que el ligando se presenta en la mezcla de reacción también como un ligando libre. La concentración del metal en la mezcla de reacción está situada en el intervalo de 1 ppm (partes por millón) en masa hasta 1.000 ppm en masa, de manera preferida en el intervalo de 5 ppm en masa hasta 300 ppm en masa.
- 20 Un ligando fresco (de nueva aportación) se puede añadir en cualquier momento a la reacción con el fin de mantener constante la concentración del ligando libre. Los catalizadores de compuestos complejos de metales de transición se pueden sintetizar antes de su empleo. Por regla general, sin embargo, los compuestos complejos activos catalíticamente se forman in situ en el medio de reacción, a partir de un compuesto precursor de catalizador y del ligando orgánico de fósforo.
- 25 La temperatura de reacción del procedimiento conforme al invento es, en el caso de una hidroformilación, de manera preferida de 60 °C a 180 °C, de manera más preferida de 90 °C a 150 °C, las presiones son, en tal caso, de manera preferida de 1 a 300 bares, de manera más preferida de 15 a 60 bares. La relación molar entre el hidrógeno y el monóxido de carbono (H₂/CO) en el gas de síntesis que se emplea en la hidroformilación es de manera preferida de 10/1 a 1/10 y de manera más preferida de 1/2 a 2/1.
- 30 El catalizador, es decir el metal y el ligando, es disuelto de manera preferida homogéneamente en la mezcla de carbonilación que se compone de un educto (una olefina) y un producto (unos aldehídos, unos alcoholes, unos compuestos de alto punto de ebullición). Opcionalmente se puede utilizar adicionalmente un disolvente, p.ej. tolueno, texanol, difilo (mezcla eutéctica de bifenilo y difenil-éter), unos residuos que hierven a altas temperaturas, unos ftalatos tales como ftalato de di-(2-etil-hexilo) o unos ftalatos de dinonilo, o unos ésteres de ácidos 1,2-ciclohexanoicos.
- 35 Si en el caso de la reacción de carbonilación conforme al invento se trata de una hidroformilación, entonces ésta se puede llevar a cabo de un modo continuo o discontinuo. Unos ejemplos de tales aparatos técnicos, en los que se puede llevar a cabo la reacción, son unos recipientes con sistema de agitación, unas columnas de burbujas, unos reactores con toberas de chorros, unos reactores tubulares o unos reactores de bucle, que en parte pueden estar dispuestos en cascada y/o estar provistos de construcciones internas.
- 40 La reacción se puede efectuar de un modo ininterrumpido o en varias etapas. La separación de los compuestos aldehídos resultantes y del catalizador puede llevarse a cabo mediante un método habitual, tal como uno de fraccionamiento. Técnicamente, esto se puede efectuar por ejemplo a través de una destilación, a través de un evaporador de película descendente o de un evaporador de capa delgada. Esto es especialmente válido cuando el catalizador, disuelto en un disolvente de alto punto de ebullición, es separado de los productos que hierven a más bajas temperaturas. La solución de catalizador separada, en la que de manera preferida se presenta también la parte predominante de la amina secundaria según la fórmula I que se emplea, se puede utilizar para una hidroformilación ulterior. En el caso del empleo de unas olefinas inferiores (p.ej. propeno, buteno o penteno) también es posible una descarga de los productos desde el reactor a través de la fase gaseosa.
- 45
- 50 Con el procedimiento conforme al invento se pueden llevar a cabo unas reacciones de carbonilación, en particular unas reacciones de hidroformilación, que presentan una pequeña pérdida del ligando o respectivamente del sistema de catalizador. Junto a los costos más pequeños de este modo, que resultan para el reemplazo del ligando o respectivamente del sistema de catalizador propiamente dicho, resultan también menores cantidades de productos

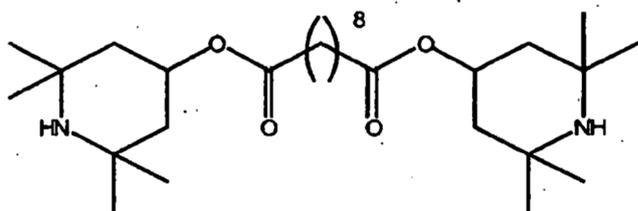
secundarios procedentes de la descomposición del ligando, que de lo contrario se tendrían que eliminar, en el procedimiento conforme al invento.

5 En el caso de la realización del procedimiento conforme al invento se obtienen o emplean unas mezclas que contienen un catalizador de compuesto complejo metálico de un metal del grupo VIII del sistema periódico de los elementos, que como ligando tiene un compuesto orgánico de fósforo, y una amina secundaria impedida estéricamente con una unidad de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina II

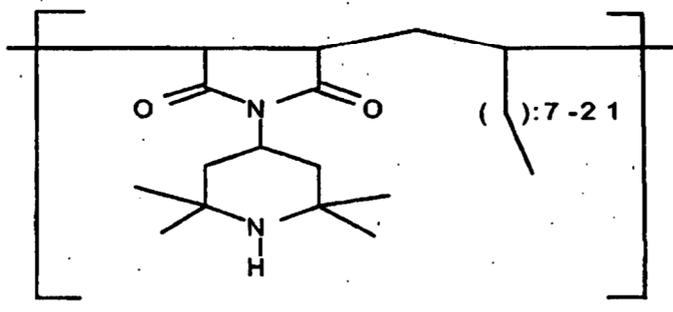


II.

10 En particular la mezcla puede contener las aminas secundarias más arriba mencionadas, en particular las de la fórmula IIa. De una manera especialmente preferida la mezcla conforme al invento contiene como una amina secundaria por lo menos un compuesto que se escoge entre los compuestos de las fórmulas IIb hasta IIg o sus derivados:

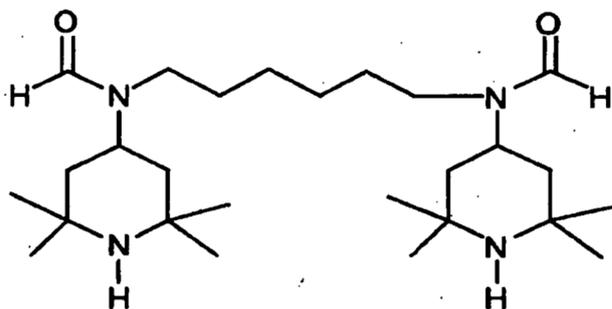


IIb



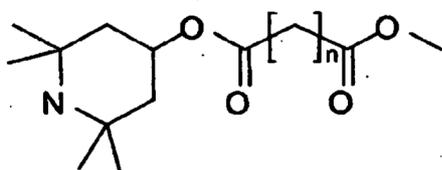
IIc

con n = de 1 hasta 20, de manera preferida de 1 hasta 10



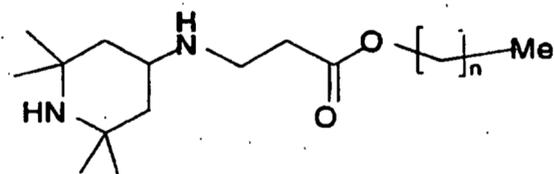
II d

15



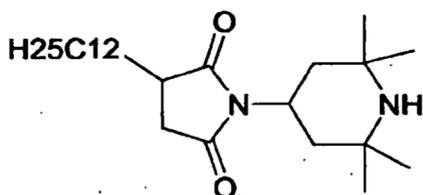
II e

con n = de 1 hasta 10, de manera preferida 8



III f

con n = de 1 hasta 17, de manera preferida 13



III g

5

Las mezclas conformes al invento contienen de manera preferida como un ligando orgánico de fósforo por lo menos un compuesto de las fórmulas III hasta VI o unos compuestos, que contienen por lo menos dos grupos funcionales de las fórmulas III hasta VI. De manera preferida, las mezclas conformes al invento contienen como un ligando orgánico de fósforo un compuesto de las fórmulas VIIa, VIIb o VIIc. De manera especialmente preferida, las mezclas conformes al invento contienen como ligandos orgánicos de fósforo por lo menos un compuesto de las fórmulas VIIc-9, VIIc-10 o VIIc-11, de manera muy especialmente preferida un compuesto de la fórmula VIIb-1 o VIIb-2.

10

En la mezcla conforme al invento, el ligando orgánico de fósforo está contenido de manera preferida en una relación molar con el metal de 0,1 por 1 hasta de 100 por 1, de manera preferida de 1 por 1 hasta de 50 por 1. Como un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico, la mezcla puede contener los metales que más arriba se han mencionado. De manera preferida, la mezcla contiene sin embargo cobalto o rodio como un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos.

15

El compuesto de amina secundaria de acuerdo con la fórmula I está presente en la mezcla conforme al invento de manera preferida en una relación molar con el metal del catalizador de 0,1 por 1 hasta de 100 por 1, de manera preferida en la relación molar de 2 por 1 hasta de 50 por 1.

20

La mezcla conforme al invento puede contener, excluyendo al catalizador de compuesto complejo metálico, eventualmente un ligando orgánico de fósforo libre y la amina secundaria según la reivindicación 1. De manera preferida, la mezcla conforme al invento, junto a estos componentes tiene otros componentes, p.ej. por lo menos un disolvente, unos eductos, unos productos, unos compuestos precursores del catalizador o unos productos consiguientes del catalizador o del compuesto precursor del catalizador. El disolvente puede ser en tal caso cualquier sustancia, que se comporte de un modo inerte en el caso de una reacción, en cuyo caso se emplea la mezcla conforme al invento. Si la mezcla conforme al invento se debe de emplear como una solución de catalizador en un procedimiento de carbonilación, en particular en un procedimiento de hidroformilación, puede ser ventajoso que como disolvente se emplee un producto de la reacción de carbonilación, p.ej. el producto aldehído como disolvente. De esta manera se evitan unas innecesarias impurificaciones del producto de reacción. Por el concepto de las mezclas conformes al invento se entienden sin embargo también unas mezclas de reacción, que se obtienen en el caso del empleo de unos catalizadores complejos y de unos agentes estabilizadores como más arriba se han descrito.

25

30

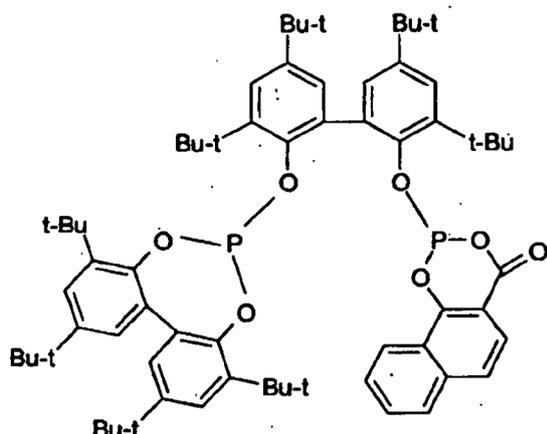
Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con más detalle pero no restringir su campo de uso, que se establece a partir de la descripción de las reivindicaciones de esta patente.

35

Ejemplos:

Ejemplo 1: Preparación del ligando empleado

En este Ejemplo se describe en primer lugar la preparación del ligando IX que se emplea en el Ejemplo 2.

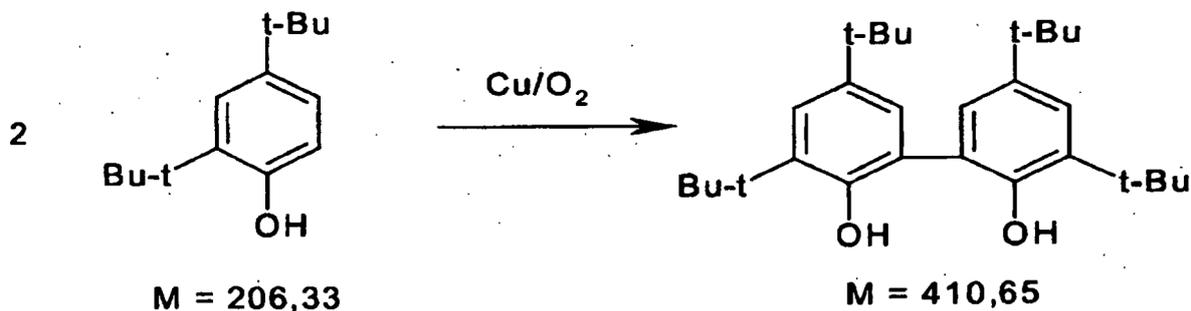


Ligando IX (del tipo VIIIc)

Otras informaciones acerca de la preparación de los compuestos intermedios y de los ligandos que se describen seguidamente, se pueden extraer p.ej. también de la referencia J. Mol. Cat., 1983, 83, 17 así como del documento US 4.885.401. La preparación de unos ligandos análogos se puede extraer p.ej. del documento EP 1 201 675. La preparación de compuestos análogos a la cloro-naftildioxafosforinona se describe p.ej. también en el documento de patente belga BE 667036.

Ejemplo 1.1: Preparación del 2,2'-bis(3,5-di-terc.-butil)fenol (L002)

Ecuación de reacción:



10

En un matraz de reacción con una capacidad de 4 l que está provisto de un agitador de KPG [vidrio calibrado de precisión] (= agitador de paletas de teflón), un sistema de medición de la temperatura interna, un tubo de introducción con una frita [= material sinterizado] (para aire), un refrigerante de reflujo y una salida con "Blubber" [generador de burbujas] en la conducción para el gas de escape se dispusieron previamente 2 l de metanol. Luego se disolvieron allí, mediando una enérgica agitación, 1.000 g (4,85 moles) del 2,4-di-terc.-butil-fenol. A continuación, a la solución agitada se le añadieron 4 g (23,5 mmol) de cloruro de cobre *2 hidrato y 4 ml (26,5 mmol) de N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina. La solución de reacción se agitó luego mediando introducción de aire, lo que es reconocible en un fuerte "Blubbern" [burbujeo] a la temperatura ambiente. Unas pequeñas pérdidas de disolvente se compensaron por relleno con metanol. Como compensación de las pérdidas por evaporación, y por una "Strippen" [= separación por arrastre] se añadieron después de un prolongado período de tiempo de reacción nuevamente 4 ml de N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina. Durante el período de tiempo de ensayo el producto resultó en forma de un sedimento de color claro a partir de la solución de reacción de color azul verdoso.

15

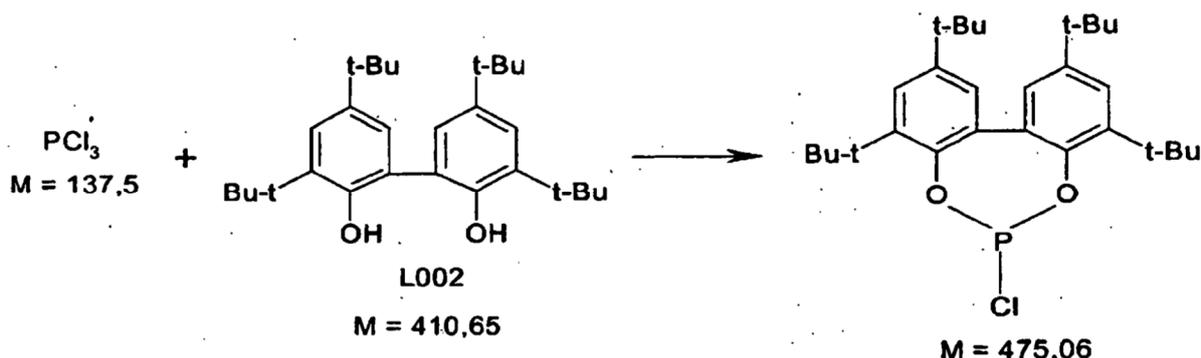
20

25

Para el tratamiento, la sal precipitada se filtró con succión. Después de esto se lavó 3 veces con 100 ml de metanol enfriado a 0 °C. A continuación, la sal se distribuyó en una gran superficie sobre una cubeta metálica y se secó durante 24 horas a 55 °C en un armario de desecación en vacío. El rendimiento fue de aproximadamente 70 %. La pureza estaba situada en > 99 % en masa.

Ejemplo 1.2.: Preparación de un clorofosfito (L008_01) a partir del 2,2'-bis(3,5-di-terc.-butil)fenol (L002)

Ecuación de reacción:



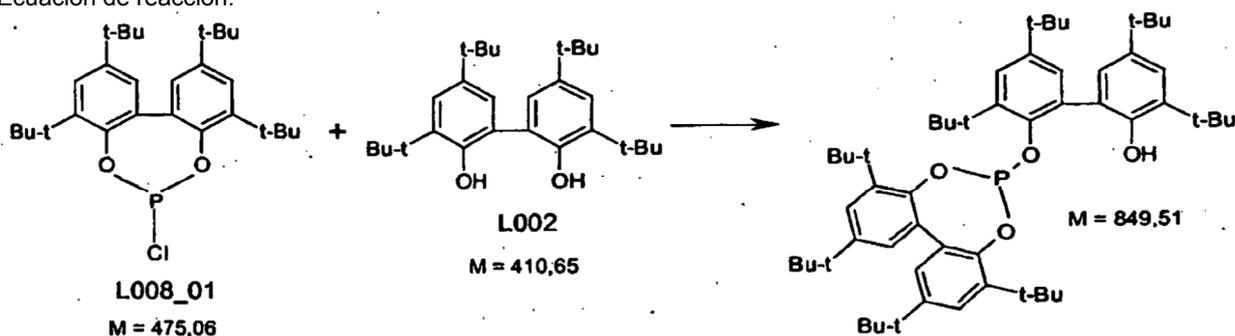
El siguiente ensayo se llevó a cabo siguiendo una técnica del gas protector. 41,1 g (0,1 moles) del compuesto bisfenílico L002 se pesaron inicialmente en un aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 500 ml. A continuación el aparato de Schlenk llenado se puso en vacío y se ventiló mediante argón. Mediando agitación se añadieron a esto 200 ml de tolueno secado y mediante una jeringa barrida previamente con argón se añadieron 33,4 g (0,33 moles) = 46 ml de trietilamina secada y se disolvieron. Para la disolución del compuesto bisfenílico puede ser necesario eventualmente un insignificante calentamiento (en inglés handwarm).

En un aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 1 l se dispusieron previamente 200 ml de tolueno secado y en éstos se disolvieron 13,8 g (0,1 moles) = 8,8 ml de tricloruro de fósforo (la adición se efectúa mediante una jeringa barrida con argón). A esta solución se le añadió por pipeteo gota a gota mediando agitación a una temperatura de -5 y de 0 °C la mezcla de un diol, tolueno y trietilamina que se había preparado previamente. Si se debiese precipitar en tal caso cloruro de amonio y éste dificultase la agitación de la mezcla, en este punto se puede añadir una cantidad adicional de disolvente. Después de esto la mezcla de reacción se calentó a la temperatura ambiente dejándola estar durante una noche. A continuación de esto el cloruro de amonio resultante se separó con una frita y la torta del filtro se lavó con 2 x 50 ml de tolueno secado.

Para el tratamiento ulterior, a partir del material filtrado a la temperatura ambiente y bajo un vacío de bomba en aceite así como mediando utilización de trampas de condensación con nitrógeno líquido se separó por destilación el disolvente. El clorofosfito obtenido se analizó y se almacenó en la Glove-Box (caja de guantes). El rendimiento fue de aproximadamente 90 %, y la pureza, determinada por una GC/MS (cromatografía de gases/espectrometría de masas) fue de > 99 % en masa.

Ejemplo 1.3: Preparación del ligando L037_01 por reacción de un clorofosfito (L008_01) con el 2,2'-bis(3,5-di-tert-butyl)fenol (L002)

Ecuación de reacción:



El siguiente ensayo se llevó a cabo siguiendo una técnica de gas protector. En un aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 1 l se pesaron inicialmente 41,1 g (0,1 mol) del compuesto bisfenílico L002. A continuación el aparato de Schlenk se puso en vacío y se ventiló mediante argón. Luego se añadieron a esto 350 ml de tolueno secado y mediante una jeringa barrida previamente con argón se añadieron 12,2 g (0,12 moles) = 16,8 ml de trietilamina secada y se disolvieron mediando enérgica agitación. Para la disolución del compuesto bisfenílico puede ser necesario un calentamiento insignificante (en inglés handwarm).

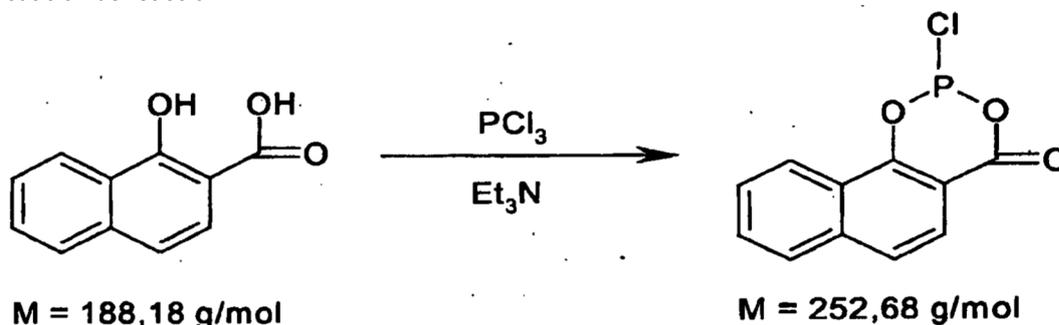
A continuación, mediante la caja de guantes bajo un gas protector se pesó finalmente 47,5 g (0,1 moles) del clorofosfito L008_01 en un aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 250 ml. En el aparato de Schlenk se llenaron a continuación 200 ml de tolueno secado y la sal se disolvió mediando agitación. La solución obtenida se introdujo por pipeteo gota a gota a una temperatura de aproximadamente -10 °C en la solución de un diol, de tolueno y de trietilamina. Después de esto la mezcla de reacción se calentó a la temperatura ambiente dejándola estar durante una noche. Después de esto la mezcla se calentó a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1

h. Para la comprobación de la conversión química completa se dejó que el cloruro de amonio se sedimentase y con la solución situada en la parte superior se llevó a cabo un análisis por GC/MS. Si el análisis estableció que los eductos todavía no se habían convertido químicamente por completo, se calentó nuevamente durante 1 h a 80 °C. A continuación, se comprobó, igual que anteriormente mediante una GC/MS, la existencia de los eductos y el proceso se repitió eventualmente una vez más. A continuación de esto el cloruro de amonio resultante se separó con una frita y la torta del filtro se lavó posteriormente 2 x 50 ml de tolueno secado.

Para el tratamiento ulterior a partir del material filtrado a la temperatura ambiente y con un vacío de bomba de aceite así como mediando utilización de trampas de condensación con nitrógeno líquido se separó por destilación el disolvente. El producto bruto obtenido se lavó con aproximadamente 500 ml de acetonitrilo secado. La sal purificada se separó mediante unas fritas, se lavó posteriormente 2 veces con 50 ml de acetonitrilo secado, se secó, se analizó y se incorporó en la caja de guantes. El rendimiento fue de aproximadamente 70 % y la pureza, determinada mediante una ^{31}P -RMN (resonancia magnética nuclear), fue de > 97 % en masa.

Ejemplo 1.4.: Preparación del ligando L062_01 mediante reacción del ácido 1-hidroxi-2-naftoico con el tricloruro de fósforo para dar la cloro-naftildioxafosforinona

Ecuación de reacción:



El ensayo que se describe seguidamente se llevó a cabo siguiendo una técnica de gas protector. En un aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 500 ml se pesaron inicialmente 18,9 g (0,1 moles) del ácido 1-hidroxi-2-naftoico. A continuación, el aparato de Schlenk se puso en vacío se calentó insignificamente ("handwarm") mediante un "secador de pelo" y después del enfriamiento se ventiló con argón. Después de esto se añadieron por pipeteo 250 ml de tolueno secado y la mezcla se agitó enérgicamente.

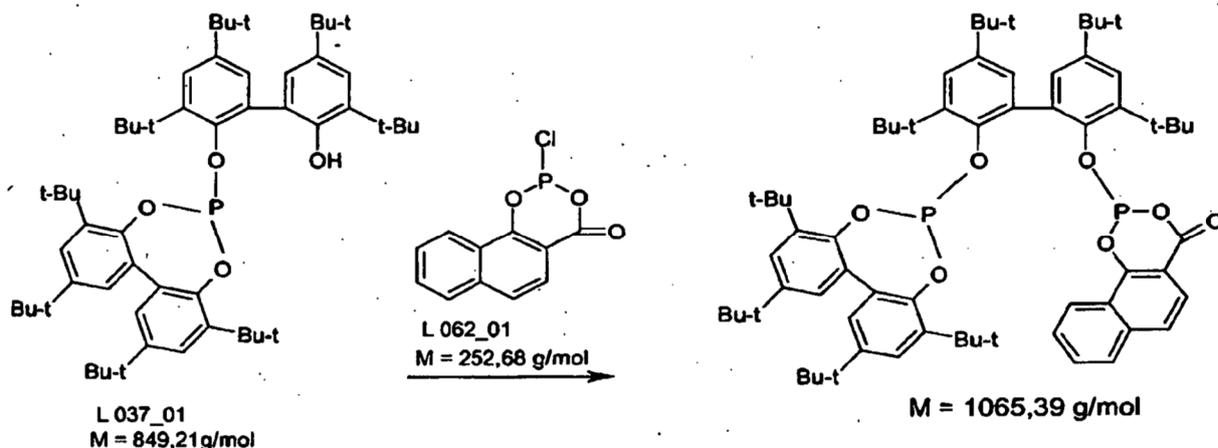
En un segundo aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 250 ml se dispusieron previamente 100 ml de tolueno secado. A continuación mediando agitación, en cada caso mediante una jeringa barrida con argón, se añadieron a esto 30,7 g (0,3 moles) = 42,2 ml de trietilamina y 13,9 g (0,1 mol) = 8,8 ml de tricloruro de fósforo. La solución obtenida se añadió a esto por pipeteo en el transcurso de 1,5 horas a la temperatura ambiente mediando enérgica agitación en porciones a la solución de ácido naftoico. En tal caso el ácido se calentó lentamente y resultó cloruro de amonio insoluble (por una reacción en suspensión). A continuación la mezcla de reacción se agitó hasta la siguiente mañana.

La comprobación de la conversión llevada a cabo en este punto en el Ejemplo 1.3 no se pudo llevar a cabo, puesto que la gran cantidad de cloruro de amonio no se había sedimentado de una manera ordenada. Por lo tanto, en primer lugar el cloruro de amonio se separó con una frita y se lavó posteriormente 2 veces con 100 ml de tolueno secado. A continuación en el material filtrado obtenido se llevó a cabo una GC/MS para la comprobación de la conversión química.

Para la determinación de la masa del clorofosfito el tolueno total se separó mediante el vacío de una bomba de aceite a la temperatura ambiente y mediando utilización de unas trampas de condensación que estaban llenadas con nitrógeno líquido y el producto remanente se pesó finalmente. Para el tratamiento ulterior, la cantidad definida de clorofosfito se disolvió mediando agitación en 300 ml de tolueno secado y se almacenó en el armario de refrigeración hasta la ulterior utilización. El rendimiento fue de aproximadamente 90 % y la pureza, determinada mediante una GC/MS fue de > 99 % en masa.

Ejemplo 1.5.: Preparación del ligando IX por reacción de un diorganofosfito-hidróxido (L037_01) con la cloro-naftildioxafosforinona (L062_01)

Ecuación de reacción:



- El ensayo seguidamente descrito se llevó a cabo mediante una técnica de gas protector. En un aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 500 ml se pesaron inicialmente 42,5 g (0,05 mol) del diorganofosfito-hidróxido L037_01. A continuación se añadieron a esto 200 ml de tolueno secado y mediante una jeringa barrida con argón se añadieron 11,2 g (0,11 mol) = 15,5 ml de trietilamina y se disolvieron mediante agitación. Esta solución se introdujo por pipeteo gota a gota mediante enérgica agitación a una temperatura de 0 hasta 4 °C en un aparato de Schlenk asegurado con una capacidad de 1.000 ml con la cantidad medida calculada de solución del educto L062_01 del Ejemplo 1.4 [0,06 moles (con un pequeño exceso de clorofosfito)]. A continuación se dejó que la mezcla de reacción se calentase a la temperatura ambiente durante una noche. En la otra mañana se dejó sedimentar el cloruro de amonio resultante y de la solución situada en la parte superior se extrajo una muestra para la GC/MS [comprobación de la conversión química del educto (fragmento de L037_01)]. Para el caso de que todavía no se hubieran convertido químicamente por completo los eductos, se calentó a 60 °C durante 2 horas. A continuación se comprobó igual que anteriormente mediante una GC/MS la presencia del educto. Luego el cloruro de amonio resultante se separó con una frita y la torta del filtro se lavó posteriormente con 2 x 50 ml de tolueno secado.
- Para el tratamiento el material filtrado se enfrió a la temperatura ambiente mediante un vacío de bomba de aceite y se separó el disolvente mediante utilización de trampas de condensación llenadas con nitrógeno líquido. El producto bruto obtenido se lavó con aproximadamente 400 ml de acetonitrilo secado. El líquido de lavado se separó mediante unas fritas y la sal purificada se lavó posteriormente con 2 x 50 ml de acetonitrilo secado, se secó, se analizó y se incorporó en la caja de guantes. El rendimiento fue de aproximadamente 70 % y la pureza, determinada mediante una ³¹P-RMN, fue mayor que > 99 en masa %.

Ejemplo 2: Ensayos de hidroformilación

Los agentes estabilizadores se ensayaron en cuanto a su actividad mediante repetidos ensayos en autoclaves. El modo de proceder en tal caso fue el siguiente:

- Los ensayos se llevaron a cabo en unos autoclaves con una capacidad de 300 ml. Los autoclaves fueron calentados por medios eléctricos y se pudieron hacer funcionar hasta llegar a una temperatura de aproximadamente 150 °C. La presión se mantuvo constante mediante un regulador de la presión de Bronkhorst. Los autoclaves se pudieron hacer funcionar hasta llegar a una presión de 6 MPa. Los autoclaves estaban equipados por lo demás con un agitador y con un dispositivo de extracción de muestras.

- En los autoclaves se dispusieron previamente en los Ejemplos 2.1 hasta 2.4 en cada caso aproximadamente 23 mg de nonanoato de rodio y 0,31 g del ligando IX (del Ejemplo 1) en aproximadamente 75 g de tetrabutano. El agente estabilizador se dispuso previamente en un manifiesto exceso molar con respecto al rodio (exceso de aproximadamente 10 a 20 veces).

- El catalizador se formó previamente a 120 °C y 5 bares bajo un gas de síntesis durante 2,5 horas, luego se reguló la presión a 2 MPa y se añadieron aproximadamente 75 g de 1-octeno a través de un tubo bomba a presión calentable. La hidroformilación se realizó durante 2 horas. Después de esto, la mezcla de reacción se descomprimió, después de un enfriamiento a la temperatura ambiente se puso bajo argón y se añadió por encima de la cabeza de un evaporador de película descendente. El evaporador de película descendente se hizo funcionar a 18 hPa y a 120 °C. En estas condiciones los aldehídos fueron separados. En el sumidero del evaporador de película descendente resultó la solución de catalizador, que se devolvió a los autoclaves para la realización de la reacción después de haber repuesto las cantidades perdidas de disolvente. El número de los ciclos alcanzados, antes de que se iniciase un retroceso del grado de conversión de la olefina, fue una medida para la actividad del agente estabilizador.

Ejemplo 2.1 (ensayo comparativo): Hidroformilación sin ningún estabilizador (ensayo 1104)

El ensayo descrito en el Ejemplo 2.1 se llevó a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. El grado de conversión retrocedió en el 2º ciclo ya a 14,24 %.

Tabla 1: Resultados de los ensayos para el Ejemplo 2.1

Denominación del ensayo	Nº de ciclo	Cantidad añadida del disolvente [g]	Cantidad suplementaria del disolvente [g]	Cantidad añadida de la olefina [g]	Grado de conversión de la olefina [%]	Alcoholes totales [%]	Octano total [%]
1104_0	0	75,967	-	76,2733	80,54	0,27	0,61
1104_1	1	84,7757	-	72,5452	70,17	0,26	0,60
1104_2	2	81,3123	-	74,8923	14,25	0,13	0,18

5

Ejemplo 2.2 (de acuerdo con el invento): Hidroformilación con el agente estabilizador sebacato de bis (2,2,6,6-tetrametil-piperidilo) (ensayo 1126)

En este ensayo se añadieron dosificadamente 0,5475 g de un agente estabilizador (el agente estabilizador es el sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidilo). La temperatura del evaporador fue de 125 °C. Por lo demás se habían ajustado todas las condiciones que se dieron en el Ejemplo 2.1. Se estableció la siguiente evolución del ensayo: Se alcanzaron 14 ciclos. El grado de conversión descendió desde 79 hasta aproximadamente 29 %. La aldolización, la hidrogenación para formar el alcohol y la hidrogenación de la olefina no tenían prácticamente ninguna importancia. Los resultados referidos a los ciclos individuales se pueden tomar de la Tabla 2.

10

Tabla 2: Resultados de los ensayos para el Ejemplo 2.2

Denominación del ensayo	Nº de ciclo	Cantidad añadida del disolvente [g]	Cantidad suplementaria del disolvente [g]	Cantidad añadida de la olefina [g]	Grado de conversión de la olefina [%]	Aldoles de C9 [%]	Alcoholes totales [%]	Octano total [%]
1126_0	0	75,0918	-	75,2366	78,89	0,05	0,32	0,54
1126_1	1	79,5048	-	75,3371	75,66	0,06	0,25	0,52
1126_2	2	77,1771	-	74,5512	78,84	0,08	0,24	0,51
1126_3	3	75,0533	6,0473	74,5690	77,88	0,08	0,22	0,55
1126_4	4	75,0343	10,1164	75,1531	78,06	0,10	0,22	0,55
1126_5	5	75,2238	11,5470	74,6837	75,70	0,13	0,25	0,55
1126_6	6	75,3281	7,1432	74,4918	72,55	0,08	0,25	0,48
1126_7	7	75,1029	4,9285	75,8905	70,91	0,11	0,29	0,47
1126_8	8	75,2798	8,2135	75,9723	65,65	0,08	0,23	0,39
1126_9	9	73,9801	9,6182	74,5358	62,50	0,11	0,26	0,38
1126_10	10	75,2252	5,6061	74,5663	59,20	0,11	0,29	0,32
1126_11	11	75,1119	13,6492	75,3301	55,27	0,15	0,29	0,36
1126_12	12	75,3528	5,8548	76,2046	51,37	0,09	0,19	0,31
1126_13	13	75,3545	3,3502	75,5026	39,68	0,13	0,18	0,27
1126_14	14	75,5317	10,9327	75,4594	29,41	0,12	0,31	0,31

15

Ejemplo 2.3 (de acuerdo con el invento): Ensayo 1127

La evolución del ensayo fue idéntica a la del Ejemplo 2.2, con la excepción de que la temperatura del evaporador se había aumentado hasta 130 °C. Los resultados se recopilaron en la Tabla 3. Se alcanzaron de nuevo 14 ciclos. El grado de conversión descendió desde 82,9 hasta 38,0 %. También en este caso no tenían ninguna importancia la aldolización, la hidrogenación del aldehído para formar el alcohol ni la hidrogenación de la olefina para formar el alcano.

20

Tabla 3: Resultados de los ensayos para el Ejemplo 2.3

Denominación del ensayo	Nº de ciclo	Cantidad añadida del disolvente [g]	Cantidad suplementaria del disolvente [g]	Cantidad añadida de la olefina [g]	Grado de conversión de la olefina [%]	Aldoles de C9 [%]	Alcoholes totales [%]	Octano total [%]
1127_0	0	75,7973	-	74,8506	82,94	0,03	0,27	0,53
1127_1	1	81,7284	-	74,5348	79,65	0,03	0,23	0,49
1127_2	2	74,9832	8,4589	75,5243	78,72	0,03	0,23	0,47
1127_3	3	75,853	11,9701	74,1994	74,86	0,05	0,26	0,49
1127_4	4	75,7285	11,0764	75,6125	73,1	0,06	0,26	0,4
1127_5	5	75,2402	12,8193	74,8118	68,71	0,15	0,24	0,43
1127_6	6	74,3849	8,2825	75,2589	67,78	0,24	0,35	0,42
1127_7	7	74,8802	8,7427	75,7335	63,33	0,08	0,34	0,5
1127_8	8	74,9298	12,056	74,9144	66,79	0,16	0,34	0,46
1127_9	9	75,0866	6,0483	74,6021	59,03	0,17	0,27	0,45
1127_10	10	93,6196	-	75,2969	63,65	0,22	0,07	0,35
1127_11	11	75,5993	12,8816	75,8578	56,86	0,28	0,2	0,3
1127_12	12	74,2646	9,3892	75,2502	54,54	0,33	0,18	0,33
1127_13	13	75,0734	10,4896	74,308	45,21	0,32	0,21	0,31
1127_14	14	75,2771	8,7704	75,3358	37,96	0,29	0,27	0,29

Ejemplo 2.4 (de acuerdo con el invento): Ensayo 1128

La evolución del ensayo fue idéntica a la del Ejemplo 2.3 con la excepción de que la temperatura del evaporador se aumentó hasta 140 °C. Los resultados se recopilaron en la Tabla 4. Se alcanzaron de nuevo 12 ciclos. El grado de

conversión descendió desde 73,1 hasta 39,2 %. También en este caso no tenían ninguna importancia la aldolización, la hidrogenación del aldehído para formar el alcohol ni la hidrogenación de la olefina para dar el alcano.

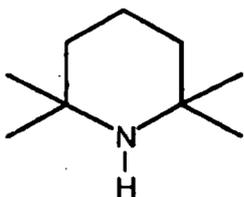
Tabla 4: Resultados de los ensayos para el Ejemplo 2.4

Denominación del ensayo	N° de ciclo	Cantidad añadida del disolvente [g]	Cantidad suplementaria del disolvente [g]	Cantidad añadida de la olefina [g]	Grado de conversión de la olefina [%]	Aldoles de C9 [%]	Alcoholes total [%]	Octano total [%]
1128_0	0	74,6361	-	75,0034	73,08	0,01	0,30	0,51
1128_1	1	74,7814	14,2622	74,7096	71,49	0,02	0,31	0,54
1128_2	2	75,8779	10,6546	75,0561	71,19	0,07	0,30	0,55
1128_3	3	76,3051	17,2818	75,2654	69,92	0,06	0,30	0,51
1128_4	4	74,5929	8,7161	74,4077	71,75	0,07	0,36	0,53
1128_5	5	74,1238	10,1064	74,8612	66,89	0,12	0,32	0,62
1128_6	6	75,2458	15,9996	76,7338	65,67	0,00	0,10	0,86
1128_7	7	75,2060	8,8916	76,0116	63,92	0,12	0,34	0,62
1128_8	8	74,8598	13,8460	75,1726	64,82	0,12	0,30	0,44
1128_9	9	75,0888	12,5753	74,6343	59,39	0,15	0,33	0,38
1128_10	10	75,1516	11,6306	74,4768	56,59	0,15	0,26	0,33
1128_11	11	75,1347	9,1005	74,8443	56,21	0,35	0,34	0,35
1128_12	12	75,5075	15,1794	75,2163	39,16	0,18	0,30	0,36

- 5 Los Ejemplos demuestran por consiguiente el efecto estabilizador de la amina secundaria impedida estéricamente según la reivindicación 1 sobre el sistema de catalizador y muestran al mismo tiempo que no aparecieron ningunas repercusiones negativas del estabilizador en lo que se refiere a la aldolización del aldehído.

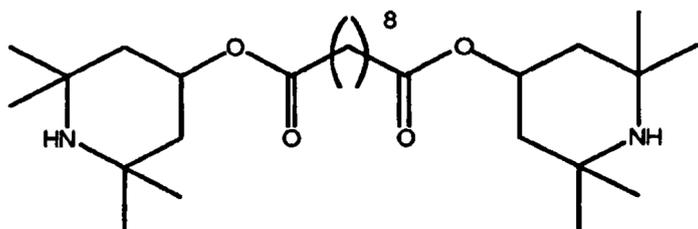
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de carbonilación en el que por lo menos un compuesto que es carbonilable con monóxido de carbono se hace reaccionar con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de compuesto complejo metálico de un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos, que como ligando tiene un compuesto orgánico de fósforo, caracterizado por que la carbonilación se lleva cabo en presencia de una amina secundaria impedida estéricamente con una unidad de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina II

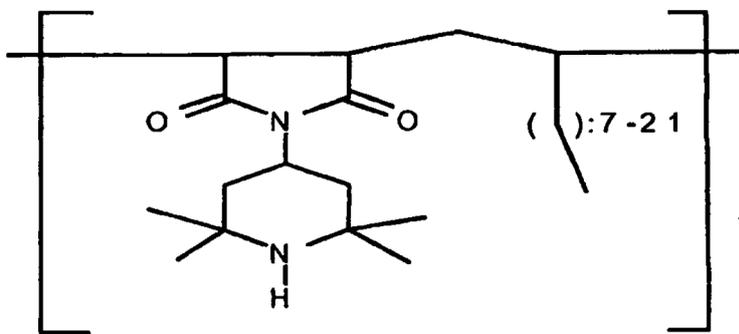


II

- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como una amina secundaria se emplea por lo menos uno de los compuestos que tienen las fórmulas estructurales IIb hasta IIg



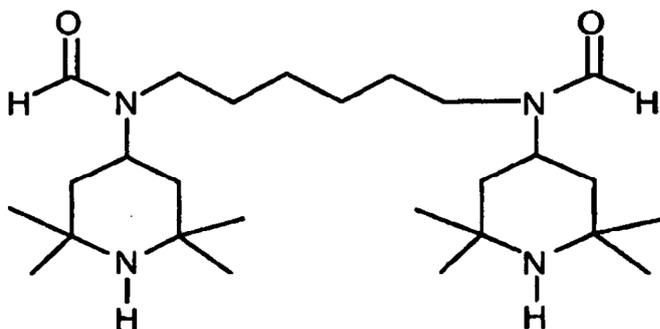
IIb



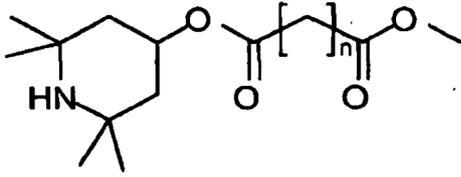
IIc

15

con n = de 1 hasta 20

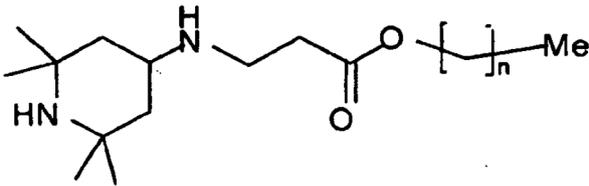


IIId



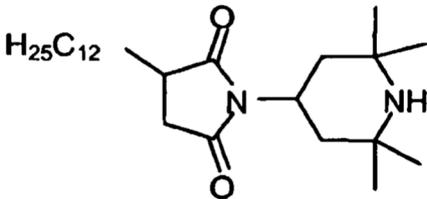
IIe

con n = de 1 hasta 12



IIIf

5 con n = de 1 hasta 17



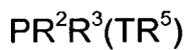
IIIf

o

3. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado por que
 10 como ligando orgánico de fósforo se emplea por lo menos un compuesto que contiene dos o más de los grupos funcionales de las fórmulas III hasta VI, o por lo menos un compuesto de las fórmulas III hasta VI



III



IV



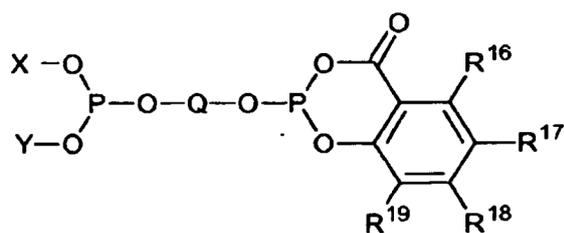
V



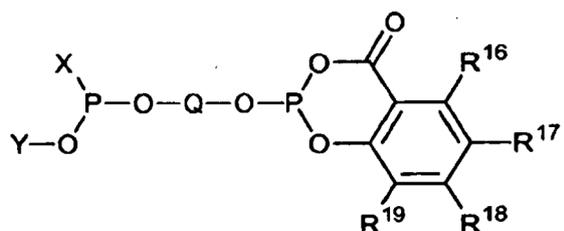
VI

con T = O, NH o NR⁸, y R² hasta R⁸ son unos radicales orgánicos iguales o diferentes con 1 hasta 50 átomos de carbono, los cuales pueden estar unidos unos con otros a través de un enlace covalente.

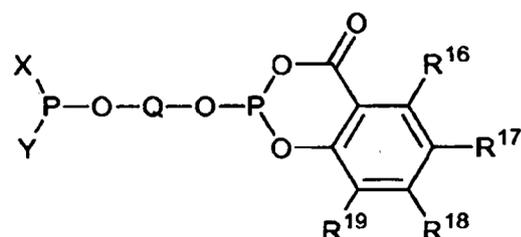
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que como ligando orgánico de fósforo se emplea por lo menos un compuesto de la fórmula VIIc-9, VIIc-10 o VIIc-11,



VIIc-9



VIIc-10

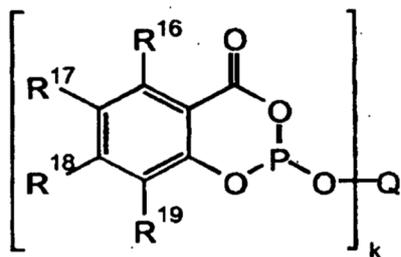


VIIc-11

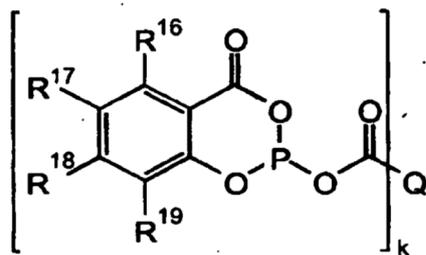
- con X e Y iguales a unos radicales hidrocarbilo alifáticos, alicíclicos, alifáticos-alicíclicos, heterocíclicos, alifáticos-heterocíclicos, aromáticos-aromáticos o alifáticos-aromáticos sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 50 átomos de carbono, siendo X e Y iguales diferentes o estando unidos unos con otros por enlaces covalentes, y con Q igual a un radical hidrocarbilo por lo menos divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, heterocíclico, heterocíclico, aromático, aromático-aromático o alifático-aromático sustituido o sin sustituir, que tiene de 1 hasta 50 átomos de carbono, teniendo los radicales hidrocarbilo sustituidos, como sustituyentes, aquellos que se escogen entre $-N(R^{20})_2$, NHR^{20} , $-NH_2$, flúor, cloro, bromo, yodo, $-OH$, $-CN$, $-C(O)R^{20}$, $-C(O)H$ o $-C(O)OR^{20}$, $-CF_3$, $-OR^{20}$, $-C(O)N-R^{20}$, $-OC(O)R^{20}$ y/o $-Si(R^{20})_3$, con R^{20} igual a un radical hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 hasta 20 átomos de carbono, realizándose que cuando están presentes varios radicales hidrocarbilo R^{20} , éstos pueden ser iguales o diferentes, y estando escogidos R^{16} hasta R^{19} , en cada caso independientemente unos de otros, a partir de unos radicales hidrocarbilo monovalentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos, heteroaromáticos, alifáticos-alicíclicos mixtos, alifáticos-aromáticos mixtos, heterocíclicos, alifáticos-heterocíclicos mixtos, sustituidos o sin sustituir con 1 hasta 50 átomos de carbono, H, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ con $j = 0 - 9$, $-OR^{21}$, $-COR^{21}$, $-CO_2R^{21}$, $-CO_2M$, $-SR^{21}$, $-SO_2R^{21}$, $-SOR^{21}$, $-SO_3R^{21}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{21}R^{22}$, $-NR^{21}R^{22}$, $-N=CR^{21}R^{22}$, estando escogidos R^{21} y R^{22} independientemente unos de otros, entre H, unos radicales hidrocarbilo monovalentes alifáticos y aromáticos sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 25 átomos de carbono, y siendo M un ion de un metal alcalino, formalmente medio ion de un metal alcalino-térreo, de amonio o de fosfonio, o formando unos radicales R^{16} hasta R^{19} contiguos en común un sistema anular condensado aromático, heteroaromático, alifático, aromático-alifático mixto o heteroaromático-alifático mixto sustituido o sin sustituir; teniendo los radicales hidrocarbilo sustituidos como sustituyentes aquellos que se escogen entre $-N(R^{23})_2$, $-NHR^{23}$, $-NH_2$, flúor, cloro, bromo, yodo, $-OH$, $-CN$, $-C(O)R^{23}$, $-C(O)H$ o $-C(O)OR^{23}$, $-CF_3$, $-OR^{23}$, $-C(O)N-R^{23}$, $-OC(O)R^{23}$ y/o $-Si(R^{23})_3$, con R^{18} igual a un radical hidrocarbilo monovalente que tiene de manera preferida de 1 hasta 20 átomos de carbono, realizándose que cuando están presentes varios radicales hidrocarbilo R^{23} , éstos pueden ser iguales o diferentes, y los radicales R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} son iguales o diferentes.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque

como un ligando orgánico de fósforo se emplea un compuesto de la fórmula VIIb-1 o VIIb-2,

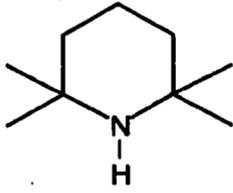


VIIb-1



VIIb-2

- 5 siendo $k = 2$ y teniendo R^{16} , R^{17} , R^{18} , y R^{19} los significados que se han indicado para las fórmulas VIIc-9 hasta VIIc-11, siendo Q un radical hidrocarbilo divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico mixto, heterocíclico, alifático-heterocíclico mixto, aromático, heteroaromático, alifático-aromático mixto sustituido o sin sustituir, con 1 hasta 50 átomos de carbono, pudiendo contener oxígeno, azufre y/o nitrógeno unas porciones alifáticas de Q, y pudiendo los radicales hidrocarbilo sustituidos Q tener como sustituyentes los mismos que para R^{16} hasta R^{19} .
6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que el ligando orgánico de fósforo se emplea en una relación molar con respecto al metal, en cuyo caso el ligando orgánico de fósforo se presenta en la mezcla de reacción también como un ligando libre.
- 10 7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que como compuesto de partida que se ha de carbonilar se emplea un compuesto insaturado olefinicamente, que se escoge entre alfa-olefinas, olefinas internas, cicloolefinas, alqueniil-alquil-éteres y alquenoles sustituidos o sin sustituir.
- 15 8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por que junto al monóxido de carbono y el compuesto de partida que se ha de carbonilar se emplea como otro partícipe en la reacción por lo menos un compuesto, que se escoge entre hidrógeno, agua, una amina o un alcohol.
- 20 9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado por que junto al monóxido de carbono y el compuesto de partida que se ha de carbonilar se emplea como otro partícipe en la reacción por lo menos hidrógeno y se lleva a cabo una hidroformilación.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizado por que como un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico se emplea cobalto o rodio.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizado por que la amina secundaria impedida estéricamente se emplea en la mezcla de reacción en una relación molar con respecto al metal del catalizador de 0,1 por 1 hasta de 100 por 1.
12. Mezcla que contiene un catalizador de compuesto complejo metálico de un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico de los elementos, que como ligando tiene un compuesto orgánico de fósforo, y está contenida una amina secundaria impedida estéricamente con una 2,2,6,6-tetrametil-piperidina II

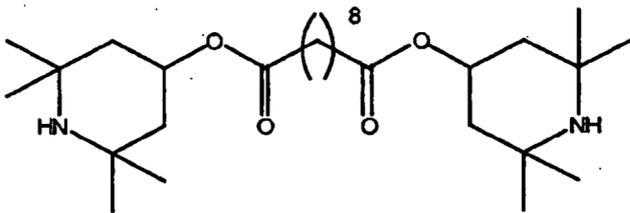


II

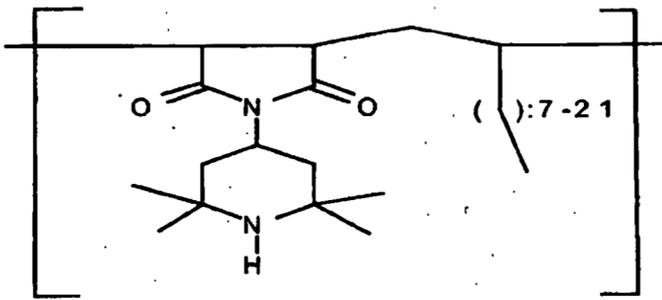
13. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada por que

como una amina secundaria está contenido por lo menos un compuesto, que se escoge entre los compuestos de las fórmulas IIb hasta IIg

5

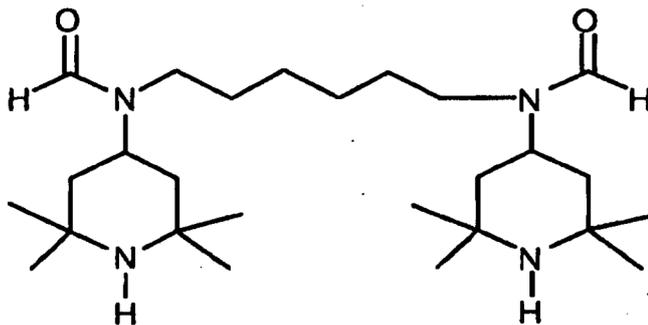


IIb

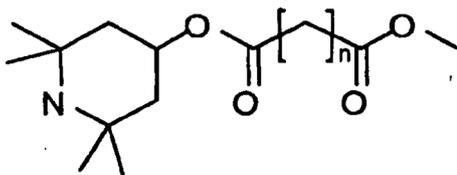


IIc

con n = de 1 hasta 20

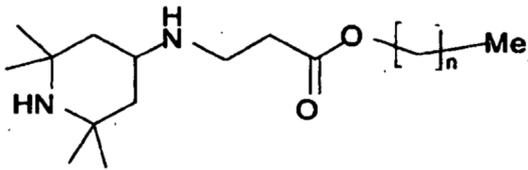


IIId



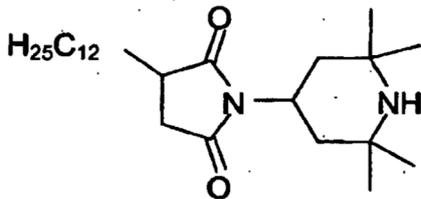
IIe

con n = de 1 hasta 12



IIIf

con n = de 1 hasta 17

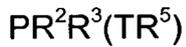


IIIg

- 5 14. Mezcla de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 12 hasta 13, caracterizada por que
 como un ligando orgánico de fósforo ella contiene por lo menos un compuesto, que contiene dos o más de los grupos funcionales de las fórmulas III hasta VI



III



IV



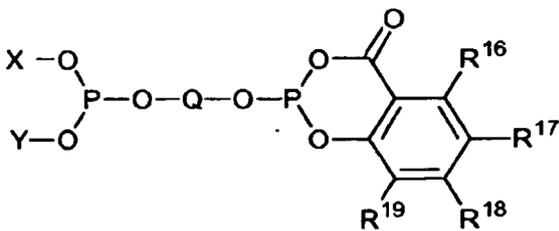
V



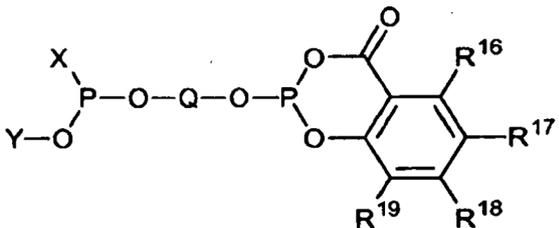
VI

- 10 con T = O, NH o NR⁸ y R² hasta R⁸ son unos radicales orgánicos iguales o diferentes con 1 hasta 50 átomos de carbono, los cuales pueden estar unidos unos con otros a través de un enlace covalente.

15. Mezcla de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 12 hasta 14, caracterizada por que
 ella como ligando orgánico de fósforo contiene por lo menos un compuesto de las fórmulas VIIc-9, VIIc-10 o VIIc-11

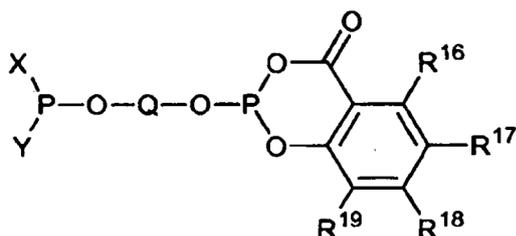


VIIc-9



VIIc-10

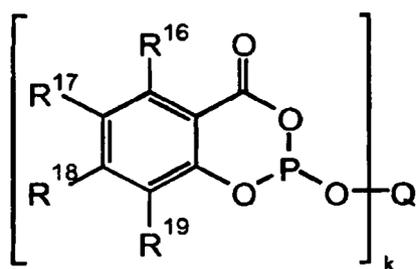
15



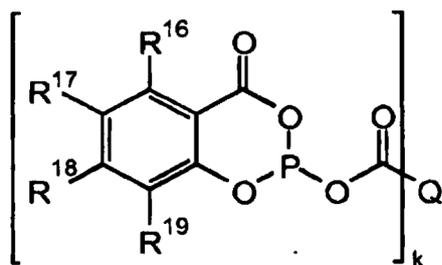
VIIc-11

con X e Y iguales a unos radicales hidrocarbilo alifáticos, alicíclicos, alifáticos-alicíclicos, heterocíclicos, alifáticos-heterocíclicos, aromáticos-aromáticos o alifáticos-aromáticos sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 50 átomos de carbono, siendo X e Y iguales diferentes o estando unidos unos con otros por enlaces covalentes, y con Q igual a un radical hidrocarbilo por lo menos divalente alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, heterocíclico, alifático-heterocíclico, aromático, aromático-aromático o alifático-aromático sustituido o sin sustituir, que tiene de 1 hasta 50 átomos de carbono, teniendo los radicales hidrocarbilo sustituidos, como sustituyentes, aquellos que se escogen entre $-N(R^{20})_2$, NHR^{20} , $-NH_2$, flúor, cloro, bromo, yodo, $-OH$, $-CN$, $-C(O)R^{20}$, $-C(O)H$ o $-C(O)OR^{20}$, $-CF_3$, $-OR^{20}$, $-C(O)N-R^{20}$, $-OC(O)R^{20}$ y/o $-Si(R^{20})_3$, con R^{20} igual a un radical hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 hasta 20 átomos de carbono, realizándose que cuando están presentes varios radicales hidrocarbilo R^{20} , éstos pueden ser iguales o diferentes, y estando escogidos R^{16} hasta R^{19} , en cada caso independientemente unos de otros, a partir de unos radicales hidrocarbilo monovalentes alifáticos, alicíclicos, aromáticos, heteroaromáticos, alifáticos-alicíclicos mixtos, alifáticos-aromáticos mixtos, heterocíclicos, alifáticos-heterocíclicos mixtos, sustituidos o sin sustituir con 1 hasta 50 átomos de carbono, H, F, Cl, Br, I, $-CF_3$, $-CH_2(CF_2)_jCF_3$ con $j = 0 - 9$, $-OR^{21}$, $-COR^{21}$, $-CO_2R^{21}$, $-CO_2M$, $-SR^{21}$, $-SO_2R^{21}$, $-SOR^{21}$, $-SO_3R^{21}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{21}R^{22}$, $-NR^{21}R^{22}$, $-N=CR^{21}R^{22}$, estando escogidos R^{21} y R^{22} independientemente unos de otros, entre H, unos radicales hidrocarbilo monovalentes alifáticos y aromáticos sustituidos o sin sustituir, con 1 hasta 25 átomos de carbono, y siendo M un ion de un metal alcalino, formalmente medio ion de un metal alcalino-térreo, de amonio o de fosfonio, o formando unos radicales R^{16} hasta R^{19} contiguos en común un sistema anular condensado aromático, heteroaromático, alifático, aromático-alifático mixto o heteroaromático-alifático mixto sustituido o sin sustituir; teniendo los radicales hidrocarbilo sustituidos como sustituyentes aquellos que se escogen entre $-N(R^{23})_2$, $-NHR^{23}$, $-NH_2$, flúor, cloro, bromo, yodo, $-OH$, $-CN$, $-C(O)R^{23}$, $-C(O)H$ o $-C(O)OR^{23}$, $-CF_3$, $-OR^{23}$, $-C(O)N-R^{23}$, $-OC(O)R^{23}$ y/o $-Si(R^{23})_3$, con R^{18} igual a un radical hidrocarbilo monovalente que tiene de manera preferida de 1 hasta 20 átomos de carbono, realizándose que cuando están presentes varios radicales hidrocarbilo R^{23} , éstos pueden ser iguales o diferentes, y los radicales R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} son iguales o diferentes.

16. Mezcla de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 12 hasta 15, caracterizada por que ella como un ligando orgánico de fósforo contiene un compuesto de la fórmula VIIb-1 o VIIb-2



VIIb-1



VIIb-2

siendo $k = 2$ y teniendo R^{16} , R^{17} , R^{18} , y R^{19} los significados indicados para las fórmula VIIc-9 hasta VIIc-11, Q es un radical hidrocarbilo alifático, alicíclico, alifático-alicíclico mixto, heterocíclico, alifático-heterocíclico mixto, aromático,

ES 2 538 500 T3

heteroaromático, alifático-aromático mixto divalente sustituido o sin sustituir, que tiene de 1 hasta 50 átomos de carbono, pudiendo contener unas porciones alifáticas de Q oxígeno, azufre y/o nitrógeno y pudiendo tener los radicales hidrocarbilo sustituidos Q como sustituyentes los mismos que para R¹⁶ hasta R¹⁹.

5 17. Mezcla de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 12 hasta 16, caracterizada por que el ligando orgánico de fósforo está contenido en una relación molar con respecto al metal de 0,1 por 1 hasta de 100 por 1.

10 18. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 17, caracterizada por que como un metal del grupo secundario VIII del sistema periódico está contenido cobalto o rodio.

19. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 hasta 18, caracterizada por que la amina secundaria impedida estéricamente está presente en una relación molar con respecto al metal del catalizador de 0,1 por 1 hasta de 100 por 1.