

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 297**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

B01J 31/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014** **E 15178271 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016** **EP 3031814**

54 Título: **Monofosfitos que presentan un mentol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DYBALLA, KATRIN MARIE;
FRANKE, ROBERT;
BÖRNER, ARMIN y
SELENT, DETLEF

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 644 297 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

Monofosfitos que presentan un mentol

Descripción

5 La invención se refiere a monofosfitos que presentan un mentol. Por lo demás, se refiere a su empleo como ligandos en la hidroformilación.

10 Las reacciones entre compuestos olefinicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar un aldehído más rico en un átomo de C es conocida como hidroformilación, o bien síntesis oxo. Como catalizadores en estas reacciones se emplean frecuentemente compuestos de los metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos. Son ligandos conocidos, a modo de ejemplo, compuestos de las clases de fosfinas, fosfitos y fosfonitos con fósforo trivalente P(III) en cada caso. Se encuentra una buena sinopsis sobre el estado de la hidroformilación de olefinas en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996, o bien R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

15 Toda composición activa catalíticamente tiene sus preferencias específicas. Por lo tanto, según substancia de empleo y producto objetivo se pueden emplear diferentes composiciones activas catalíticamente.

20 La síntesis de monofosfitos simétricos que contienen un mentol se describió ya en "Rh-Catalyzed Asymmetrie Hydrogenation of Prochiral Olefins with a Dynamic Library of Chiral TROPOS Phosphorus Ligands" de Chiara Monti, Cesare Gennari, Umberto Piarulli, Johannes G. de Vries, Andre H. M. de Vries y Laurent Lefort in Chem. Eur. J. 2005, 11, 6701 – 6717. En este caso se obtuvieron únicamente compuestos simétricos, que contienen un bifenol o binaftol simétrico. Estos compuestos se someten entonces a ensayo en la hidrogenación asimétrica.

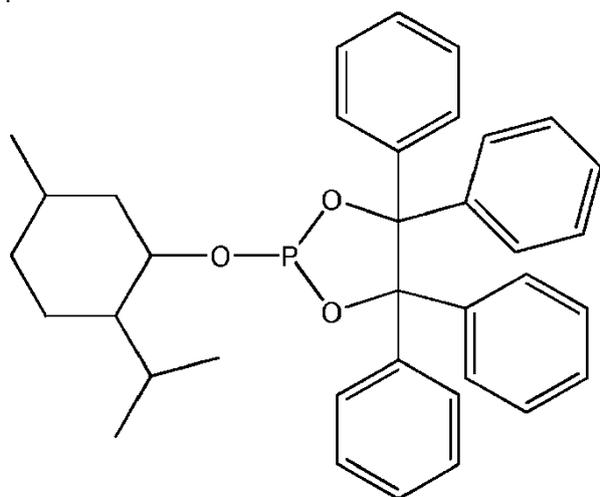
Detlef Selent et al. "A new diphosphite promoting highly regioselective rhodium-catalyzed hydroformylation", Organometallics, tomo 30, nº 17, 12 de Septiembre 2011, páginas 4509-4514, da a conocer catalizadores, con los que se puede obtener una regioselectividad de un 99 %.

25 Alexakis A. et al "Asymmetric conjugate addition of diethyl zinc to enones with tartrate chiral phosphite ligands", tetrahedron Asymmetry, Pergamon Press LTD, Oxford, GB, tomo 8, nº 19, 1997, páginas 3193-3196, da a conocer el empleo de fosfitos quirales bajo adición de compuestos de cobre orgánicos.

La invención tomaba como base la tarea de poner a disposición monofosfitos que se pueden emplear como ligandos en la hidroformilación. La tarea consistía en especial en poner a disposición nuevos ligandos, cuyo empleo condujera a un buen resultado. El buen resultado se debía realizar en al menos una olefina.

30 La tarea se soluciona mediante un compuesto según la reivindicación 1.

Compuesto que presenta la estructura general (III):



(III)

5 (C₁-C₁₂)-alquilo y O-(C₁-C₁₂)-alquilo pueden no estar sustituidos, o estar sustituidos por uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan entre -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

10 (C₆-C₂₀)-arilo y -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo pueden no estar sustituidos, o estar sustituidos por uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan entre -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno (como Cl, F, Br, I), -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

15 En el ámbito de la invención, la expresión -(C₁-C₁₂)-alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. En este caso se trata preferentemente de grupos -(C₁-C₈)-alquilo, y muy preferentemente -(C₁-C₆)-alquilo, no sustituidos de cadena lineal o ramificados. Son ejemplos de grupos -(C₁-C₁₂)-alquilo en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo-, 1,2-dimetilbutilo-, 2,2-dimetilbutilo-, 1,3-dimetilbutilo-, 2,3-dimetilbutilo-, 3,3-dimetilbutilo-, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

20 Las explicaciones respecto a la expresión -(C₁-C₁₂)-alquilo son válidas también para los grupos alquilo en -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, es decir, en -(C₁-C₁₂)-alcoxi. En este caso se trata preferentemente de grupos -(C₁-C₆)-alcoxi no sustituidos de cadena lineal o ramificados.

25 Los grupos -(C₁-C₁₂)-alquilo sustituidos y los grupos -(C₁-C₁₂)-alcoxi sustituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios sustituyentes. Los sustituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

En el sentido de la presente invención, la expresión -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo comprende restos hidrocarburo mono-, bi- o tricíclicos con 3 a 12, en especial 5 a 12 átomos de carbono. Entre éstos cuentan ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbonilo o a adamantilo. Un ejemplo de un cicloalquilo sustituido sería mentilo.

30 En el sentido de la presente invención, la expresión grupos -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo comprende grupos cicloalifáticos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados, con 3 a 12, en especial 5 a 12 átomos de carbono. Los grupos -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo presentan preferentemente 3 a 8, de modo especialmente preferente 5 o 6 átomos de anillo. A diferencia de los grupos cicloalquilo, en los grupos heterocicloalquilo, 1, 2, 3 o 4 de los átomos de carbono de anillo están sustituidos por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos que contienen heteroátomos son seleccionados preferentemente entre -O-, -S-, -N-, -

35

N(=O)-, -C(=O)- o -S(=O)-. Son ejemplos de grupos -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurfurilo, tetrahidropirranilo y dioxanilo.

5 En el sentido de la presente invención, la expresión -(C₆-C₂₀)-arilo y -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos. Estos presentan 6 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 6 a 14 átomos de carbono, en especial 6 a 10 átomos de carbono. Arilo representa preferentemente -(C₆-C₁₀)-arilo y -(C₆-C₁₀)-aril-(C₆-C₁₀)-arilo-. Arilo representa en especial fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antracenoilo, fenantrenilo, naftacenoilo, crisenilo, pirenilo, coronenilo. Arilo representa en especial fenilo, naftilo y antracenoilo.

10 Los grupos -(C₆-C₂₀)-arilo y los grupos -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo substituidos, en dependencia del tamaño de anillo, pueden presentar uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) substituyentes. Estos substituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre - H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno (como Cl, F, Br, I), -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂. Grupos -(C₆-C₂₀)-arilo y grupos -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo substituidos son preferentemente grupos -(C₆-C₁₀)-arilo substituidos y grupos -(C₆-C₁₀)-aril-(C₆-C₁₀)-arilo substituidos, en especial fenilo o naftilo substituido, o antracenoilo substituido. Los grupos -(C₆-C₂₀)-arilo substituidos portan preferentemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 15 3, 4 o 5 substituyentes, seleccionados entre grupos -(C₁-C₁₂)-alquilo, grupos -(C₁-C₁₂)-alcoxi.

Además de los compuestos se reivindica también un complejo, que comprende estos compuestos.

Complejo que comprende:

- un compuesto descrito anteriormente,
- 20 - un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

En una forma de realización preferente, el metal es Rh.

25 Véase a tal efecto R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803; página 5688 esquema 12 "General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst", y citas bibliográficas indicadas en el mismo, así como P. W. N. M. van Leeuwen, en Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Ed.), Kluwer, Dordrecht, 2000, entre otros, página 48 y siguientes, página 233 y siguientes, y citas bibliográficas indicadas en el mismo, así como K.D. Wiese y D. Obst en Top. Organomet. Chem. 2006, 18, 1-13; editorial Springer Berlin Heidelberg 2006, página 6 y siguientes, así como citas bibliográficas indicadas en el mismo.

30 Por lo demás se reivindica el empleo del compuesto como ligando en un complejo ligando-metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

Empleo de un compuesto descrito anteriormente en un complejo ligando-metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

Del mismo modo se reivindica el procedimiento en el que se emplea el compuesto como ligando en un complejo ligando-metal para la reacción de una olefina para dar un aldehído.

35 Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- a) disposición de una olefina,
- b) adición de un complejo descrito anteriormente,
- o de un compuesto descrito anteriormente y una sustancia que presenta un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,
- 40 c) alimentación de H₂ y CO,
- d) calentamiento de la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar la olefina para dar un aldehído.

En este caso, los pasos de procedimiento a) a d) se pueden efectuar en cualquier orden.

En una variante preferente del procedimiento, el átomo metálico es Rh.

En este caso, también se puede emplear un exceso de ligandos, y cada ligando no se presenta forzosamente enlazado en forma de un complejo ligando-metal, sino que está contenido como ligando libre en la mezcla de reacción.

5 La reacción se lleva a cabo en condiciones habituales.

Son preferentes una temperatura de 80 °C a 200 °C y una presión de 1 bar a 300 bar. Son especialmente preferentes una temperatura de 100 °C a 160 °C y una presión de 15 bar a 250 bar.

10 Los eductos para la hidroformilación según el procedimiento de la invención son olefinas o mezclas de olefinas, en especial monoolefinas con 2 a 24, preferentemente 3 a 16, de modo especialmente preferente 3 a 12 átomos de carbono, con dobles enlaces C-C en posición terminal o interna, como por ejemplo 1-propeno, 1- o 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-, 2- o 3-hexeno, la mezcla de C₆-olefinas producida en la dimerización de propeno (dipropeno), heptenos, 2- o 3-metil-1-hexenos, octenos, 2-metilheptenos, 3-metilheptenos, 5-metil-2-hepteno, 6-metil-2-hepteno, 2-etil-1-hexeno, la mezcla de C₈-olefinas producida en la dimerización de butenos (dibuteno), nonenos, 2- o 3-metiloctenos, la mezcla de C₉-olefinas producida en la trimerización de propeno (tripropeno), decenos, 2-etil-1-octeno, dodecenos, la mezcla de C₁₂-olefinas producida en la tetramerización o la trimerización de butenos (tetrapropeno o tributeno), tetradecenos, hexadecenos, la mezcla de olefinas C₁₆-producida en la tetramerización de butenos (tetrabutano), así como mezclas de olefinas obtenidas mediante co-oligomerización de olefinas con diferente número de átomos de carbono (preferentemente 2 a 4).

A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de ejemplos de realización.

20 Prescripciones de trabajo generales

Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con técnica Schlenk estándar bajo gas de protección. Los disolventes se desecaron antes de empleo a través de agentes desecantes apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6. Auflage, Oxford 2009). Antes de empleo se destiló tricloruro de fósforo (Aldrich) bajo argón. Todos los trabajos preparativos se efectuaron en recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó por medio de espectroscopía NMR. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de ³¹P-NMR se efectuó según: $SR_{31P} = SR_{1H} * (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).

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

35 Bifenoles

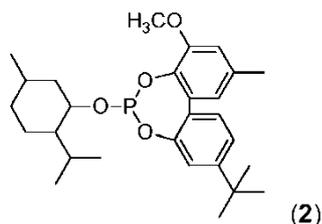
La síntesis de bifenoles se efectúa análogamente a los documentos DE102013203865 y DE102013203867.

Síntesis de clorofosfitos

40 La síntesis de mono- y diclorofosfitos, como dicloro((-)-mentiloxi)fosfina o 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano es conocida por el especialista y se efectúa de modo conocido. Los clorofosfitos se pueden obtener mediante adición de triclorito de fósforo en presencia de una base. Para informaciones más detalladas véase también "Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis" de Paul C.J. Kamer y Piet W.N.M. van Leeuwen; John Wiley and Sons, 2012; entre otras página 94 y siguientes, y citas bibliográficas indicadas en el mismo.

Síntesis de monofosfitos

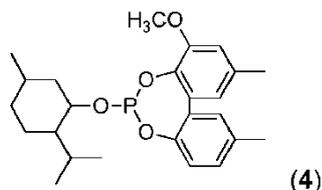
9-(*terc*-butil)-6-((2-isopropil-5-metilciclohexil)oxi)-4-metoxi-2-metildibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina. (Ligando comparativo)



5 Se mezcló una suspensión agitada de 4'-(*terc*-butil)-3-metoxi-5-metil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,675 g; 2,36 mmol) en tolueno (16 ml) con trietilamina (2,188 g; 21,62 mmol), y la mezcla obtenida se añadió gota a gota a 0°C a una disolución de dicloro((-)-mentiloxi)fosfina (0,606 g; 2,36 mmol) en tolueno (15 ml). La mezcla de reacción se agitó durante la noche y se filtró. El filtrado se concentró por evaporación en vacío a sequedad. Rendimiento: 0,965 g (2,051 mmol; 87 %). Análisis elemental (calculado para $C_{28}H_{39}O_4P$ = 470,56 g/ mol) C 71,49 (71,46); H 8,59 (8,35); P 6,81 (6,58) %.

10 ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 153,2; 153,4 ppm.
 1H -NMR (CD_2Cl_2): (m, 4 H); 0,97-1,02 (m, 6 H); 1,04-1,39 (m, 3 H); 1,41 (m, 9 H); 1,46-1,61 (m, 1 H); 1,73 (m, 2 H); 2,19-2,37 (m, 2 H); 2,43 (s, 3 H); 3,91 (s, 3 H); 4,15-4,28 (m, 1 H); 6,87 (m, 2 H, H_{arom}); 7,20-7,21 (m, 1 H, H_{arom}); 7,33-7,36 (m, 1 H, H_{arom}); 7,43-7,45 (m, 1 H, H_{arom}) ppm. ESI-TOF/HRMS: m/e 493,24844 ($M+Na$)⁺.

6-((2-isopropil-5-metilciclohexil)oxi)-4-metoxi-2,10-dimetildibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina. (Ligando comparativo)



15 Se mezcló una suspensión agitada de 3-metoxi-5,5'-dimetil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,56 g; 2,3 mmol) en tolueno (16 ml) con trietilamina (2,132 g; 21,07 mmol), y la mezcla obtenida se añadió gota a gota a 0°C a una disolución de dicloro((-)-mentiloxi)fosfina (0,591 g; 2,3 mmol) en tolueno (15 ml). La mezcla de reacción se agitó durante la noche y se filtró. El filtrado se concentró por evaporación en vacío a sequedad. Rendimiento: 0,860 g (2,01 mmol; 87 %).

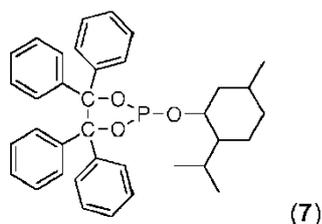
20 Análisis elemental (calculado para $C_{25}H_{33}O_4P$ = 428,48 g/ mol) C 70,26 (70,07); H 7,71 (7,76); P 7,09 (7,23) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 152,9; 153,8 ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): (m, 4 H); 0,96-1,01 (m, 6 H); 1,04-1,46 (m, 3 H); 1,46-1,59 (m, 1 H); 1,72 (m, 2 H); 2,17-2,37 (m, 2 H); 2,43 (m, 6 H); 3,90 (s, 3 H); 4,20 (m, 1 H); 6,85 (m, 1 H, H_{arom}); 6,90 (m, 1 H, H_{arom}); 7,06 (m, 1 H, H_{arom}); 7,20 (m, 1 H, H_{arom}); 7,31 (m, 1 H, H_{arom}) ppm.

25 ESI-TOF/HRMS: m/e 451,20169 ($M+Na$)⁺.

2-((2-isopropil-5-metilciclohexil)oxi)-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano



30 Se mezcló una disolución de (-)-mentol (0,225 g; 1,442 mmol) en THF (3 ml) con un equivalente de *n*-butillitio, disuelto en hexano (4,5 ml), a -20°C. La mezcla se agitó durante 20 min a -20°C y se calentó a temperatura ambiente. Después se añadió gota a gota una disolución de 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano (0,621 g; 1,442 mmol) en THF (4 ml), efectuándose un cambio de color a azul, verde y amarillo. La mezcla de reacción se

agitó durante la noche, y el disolvente se eliminó en vacío. Se añadió tolueno (10 ml), y se filtró la disolución resultante. El filtrado se concentró por evaporación a sequedad, y el residuo obtenido se secó en vacío a temperatura ambiente. Rendimiento: 0,710 g (1,289 mmol; 89 %). Análisis elemental (calculado para $C_{36}H_{39}O_3P = 550,68$ g/mol) C 78,50 (78,52); H 7,23 (7,14); P 5,61 (5,62) %.

5 ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 147,8 ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): 0,78 (m, 7 H); 0,89 (m, 3 H); 0,92-1,03 (m, 2 H); 1,27-1,51 (m, 2 H); 1,55-1,69 (m, 2 H); 1,69-1,78 (m, 1 H); 1,78-1,83 (m, 1 H); 3,83-3,98 (m, 1 H); 7,00-7,28 (m, 16 H, H_{arom}); 7,47-7,56 (m, 4 H, H_{arom}) ppm.

10 ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 15,7; 21,1; 22,2; 23,1; 25,3; 26,0; 32,0; 34,5; 44,4; 48,7; 68,2; 75,0 (d, $J_{CP} = 21,1$ Hz); 94,5 (d, $J_{CP} = 8,3$ Hz); 94,7 (d, $J_{CP} = 8,0$ Hz); 127,2; 127,3; 127,4; 127,4; 129,1 (d, $J_{CP} = 3,3$ Hz); 129,2 (d, $J_{CP} = 3,3$ Hz); 130,4 (d, $J_{CP} = 5,4$ Hz); 142,9; 143,0; 143,2; 143,6 ppm.

Prescripción de trabajo para los ensayos de catálisis

15 La hidroformilación se llevó a cabo en un autoclave de 200 ml equipado con mantenimiento de presión, medida de flujo gaseoso, agitador de gasificación y pipeta de presión de la firma Premex Reactor AG, Lengau, Suiza. Para la minimización de una influencia de humedad y oxígeno se secó el tolueno utilizado como disolvente con cetil sodio y se destiló bajo argón. Como olefina se empleó una mezcla de octenos: n-octenos (Oxeno GmbH, mezcla de isómeros de octeno constituida por 1-octeno: ~3 %; *cis+trans*-2-octeno: ~49%; *cis+trans*-3-octeno: ~29%; *cis+trans*-octeno-4: ~16%; octenos isómeros estructurales: ~3 % se calentaron durante varias horas sobre sodio a reflujo, y se destilaron bajo argón.

20 Para los ensayos se cargaron en el autoclave bajo atmósfera de argón las siguientes disoluciones de rodio en forma de [(acac)Rh(COD)] (acac = anión acetilacetato; COD = 1,5-ciclooctadieno, Umicore) como precursor de catalizador en tolueno: para ensayos con 100 ppm-m de rodio 10 ml de una disolución 4,31 milimolar, para 40, o bien 60 ppm-m la misma cantidad de una disolución diluida correspondientemente. A continuación se añadió la cantidad correspondiente de compuesto de fosfito disuelto en tolueno (5 equivalentes de ligando por rodio).
25 Mediante adición de tolueno adicional (se determinó la masa total de tolueno para el análisis por GC, véase más abajo) se ajustó el volumen inicial de la disolución de catalizador a 41,0 ml. Se determinó la masa de tolueno introducida en cada caso. Pesada de n-octenos: 10,70 g (95,35 mmol). Se calentó el autoclave a la temperatura indicada en cada caso a una presión gaseosa total (gas de síntesis: Linde; H_2 (99,999%): CO (99,997%) = 1:1) de a) 42 bar para una presión final de 50 bar, o bien b) 12 bar para la presión final de 20 bar bajo agitación (1500 U/min).
30 Una vez alcanzada la temperatura de reacción se aumentó la presión de gas de síntesis a a) 48,5 bar para una presión final de 50 bar, o bien b) 19,5 bar para una presión final de 20 bar, y se añadió el educto con una sobrepresión de aproximadamente 3 bar, ajustada en la pipeta de presión. La reacción se llevó a cabo a presión constante de 50, o bien 20 bar respectivamente (regulador de presión posterior de la firma Bronkhorst, NL) durante 4 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente, se descomprimió bajo agitación y se lavó con argón. En cada caso se extrajo 1 ml de mezclas de reacción inmediatamente tras desconexión del agitador, se diluyó con 5 ml de pentano y se analizó mediante cromatografía de gases: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 μm . La determinación cuantitativa de olefina residual y aldehído se efectuó frente al disolvente tolueno como patrón interno.

Resultados de catálisis

Los resultados de los ensayos de catálisis se reúnen en la tabla 1.

40 Tabla 1:

Ligando	p (bar)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Rto. (%)
2	50	120	4	100	5	90
4	50	120	4	100	5	92
7*	50	120	4	100	5	93

* Compuesto según la invención

Olefina: n-octenos (Oxeno GmbH)

Disolvente: tolueno

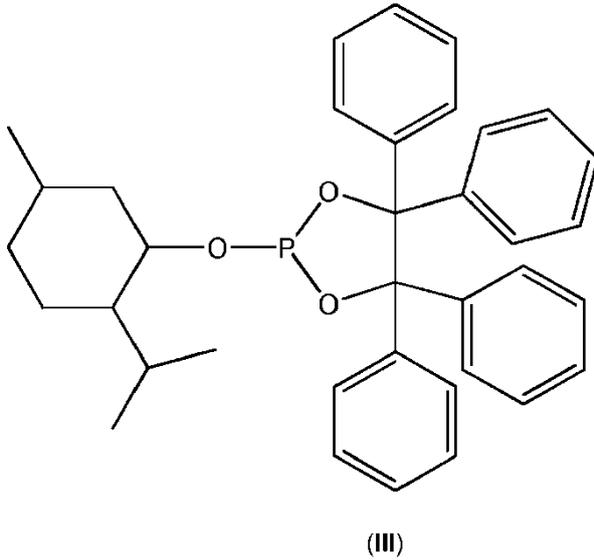
Proporción ligando/rodio (L/Rh): 5 : 1

5 Como se desprende de la tabla 1, con todos los compuestos según la invención se pudo obtener un rendimiento muy bueno.

Por medio de los ensayos descritos anteriormente se pudo mostrar que la tarea planteada se soluciona mediante el compuesto según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto que presenta la estructura general (III):



2.- Complejo que comprende:

5 - un compuesto según la reivindicación 1,

- un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

3.- Empleo de un compuesto según la reivindicación 1 para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

4.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

a) disposición de una olefina,

10 b) adición de un complejo según la reivindicación 2,

o de un compuesto según una la reivindicación 1, y una sustancia que presenta un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,

c) alimentación de H₂ y CO,

d) calentamiento de la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar la olefina para dar un aldehído.