

P- 21.045

P. 2000 Sp

REVISORA I



267415

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ, entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPLEJOS METALICOS ENTRE METALES DE TRANSICION Y COMPUESTOS DE FOSFORO TRIVALENTE"

---

Esta invención se relaciona con nuevos complejos entre metales de transición en un estado de valencia bajo y compuestos de fósforo trivalentes y con su uso.

Los nuevos complejos son complejos entre un metal de transición en un estado de valencia de menos de  $\pm 1$  elegido en el grupo V, VI, VII, u VIII de la Tabla Periódica, y un compuesto de fósforo trivalente que -- tiene por lo menos un grupo  $(R_wZ)$  unido al átomo de fósforo, en la que R es un grupo alquilo, arilo, alquarilo, o aralkilo no sustituido o halógeno-sustituido, Z es oxígeno, azufre o nitrógeno, y w es 1 o 2.

267415



El término "complejo" significa un compuesto de coordinación formado por la unión de una o varias moléculas o varios átomos electrónicamente ricos que pueden tener una existencia independiente con una o varias moléculas o varios átomos electrónicamente pobres cada uno de los cuales puede tener una existencia independiente.

Los complejos contienen preferiblemente metales de transición del grupo VII u VIII de la Tabla Periódica. Son particularmente apropiados los metales de transición que pertenecen al Grupo VIII como hierro, cobalto, níquel, rodio y platino.

El compuesto de fósforo trivalente que forma parte del complejo puede contener uno, dos o tres grupos  $R_WZ$ . Por consiguiente, cuando el átomo Z del grupo  $R_WZ$  es oxígeno, el compuesto de fósforo trivalente puede ser, por ejemplo, un fosfinito, un fosfomito o un fosfito de un alcohol monohídrico alifático o aromático. Cuando el átomo Z es nitrógeno, el compuesto de -- fósforo trivalente puede ser, por ejemplo un amidofosfinito, un amidofosfonito, o un amidofosfito de una amina alifática o aromática.

Los anteriores complejos difieren de los complejos metal-fósforo conocidos particularmente en lo que respecta a la presencia de por lo menos un grupo  $R_WZ$ , cuya presencia es una característica esencial de los nuevos complejos.

Cuando el compuesto de fósforo trivalente tiene menos de tres grupos  $R_WZ$ , se prefiere que las valencias del átomo de fósforo que no están ligadas a un átomo Z estén satisfechas por un grupo alquilo, arilo, alkarilo, o aralkilo, no sustituido o halógeno-sustituido. Así, un complejo preferido es un complejo en el cual el compuesto de fósforo trivalente tiene la fórmula  $(R_WZ)_x - P - R'y$ , en la que R, Z y w tienen el



significado que se ha indicado antes y R' es un grupo alkilo, arilo, alkarilo, y aralkilo no sustituido o halógeno sustituido, x es 1, 2 o 3 y  $x+y=3$ . Los compuestos de fósforo en los cuales  $x=3$  y que, por consiguiente, contienen tres grupos R  $Z$ - son los preferidos. Aunque R y R' pueden contener más de 20 átomos de carbono y su estructura puede variar bastante, se prefiere que sean grupos alkilo que tienen no más de 20 átomos de carbono, ya que la velocidad de formación del complejo es entonces más rápida. Son también apropiados los grupos alkilo de cadena recta y de cadena ramificada.

Pueden darse los siguientes ejemplos de los nuevos complejos. En todos los casos el metal está en un estado de valencia de menos de + 1.

Complejo entre

vanadio y tributil fosfito  
 antimonio y trifenil tiofosfito  
 bismuto y O,O-dimetil-p-clorofenil-tiofosfito  
 cromo y tris (diethylamino) fosfito  
 molibdeno y dimetilamino-dimetiltiofosfito  
 tungsteno y tris(2,6-dibromo-4-metilfenil) fosfito  
 manganeso y 3,3-dipentil-beta-bromoetil tiofosfonito  
 renio y O,O-dimetil-2,6-dimetilfenil fosfonito  
 hierro y O-etil bis(beta-feniletal)fosfinito  
 cobalto y trifenil tiofosfito  
 níquel y O,O-dimetil-p-clorofenil tiofosfito  
 rutenio y dibutilamino-diethyl fosfito  
 rodio y triethyl fosfito  
 paladio y tris(1,1,6-trihidroperfluorohexil)fosfito  
 iridio y tris(1,1,6-trihidroperfluorohexil)fosfito  
 osmio y O,O-dieicosil metil tiofosfito.



267415

5 Generalmente, el complejo se compone de un átomo metálico y una pluralidad de moléculas del compuesto de fósforo. Varios de estos monómeros pueden unirse después juntos para formar unidades básicas más grandes. Por ejemplo, el complejo entre cobalto (Co) y trietilfosfito forma en la razón de un átomo de cobalto a cuatro moléculas de trietil fosfito, siendo la unidad básica el dímero, o dicobalto octa-trietil fosfito o el monómero, tetrakis (trietil fosfito) cobalto (Co).

10 Los complejos pueden prepararse disolviendo una sal de un metal de transición, elegido entre los grupos de la Tabla Periódica anteriormente mencionados, en un compuesto de fósforo trivalente del tipo ya mencionado, e hidrogenando la solución.

15 La presión y la temperatura usadas durante la hidrogenación pueden variarse entre límites considerables. Una temperatura de 50°C a 200°C se ha usado con éxito en diversos reactivos. Una presión de hidrógeno de menos de una atmósfera hasta 100 atmósferas puede emplearse convenientemente con ese intervalo de temperatura. Se prefiere realizar la hidrogenación a aproximadamente 100°C bajo una presión de una a 10 atmósferas de hidrógeno.

20 Cualquier sal del metal de transición es apropiada. Pueden usarse sales de metales de transición de ácidos inorgánicos y orgánicos. Las sales de los ácidos inorgánicos no oxidantes y fuertes, como los ácidos hidrohálicos, las sales de ácidos inorgánicos débiles no oxidantes, como HCN, y las sales de ácidos orgánicos como ácidos carboxílicos pueden usarse todas ellas. Son ejemplos de sales preferidas cloruros, bromuros, cianuros, acetatos, propionatos y butiratos. Son igual-



mente útiles las sales hidratadas. Aunque se prefieren las sales de los ácidos monobásicos anteriormente mencionados, pueden usarse también sales de ácidos polibásicos como sulfúrico, los ácidos sulfónico, fosfórico, y los ácidos fosfónicos.

La razón molecular de las primeras materias usadas en la preparación de los complejos puede variar considerablemente. En general, se preferirá un exceso estequiométrico del compuesto de fósforo sobre la sal del metal de transición. Pueden usarse con buenos resultados razones molares del compuesto de fósforo al metal comprendidas entre 10 a 1 y 50 a 1. Las concentraciones más grandes del metal producen el efecto de provocar un aumento en la velocidad de absorción de hidrógeno por la solución. Pueden obtenerse aumentos adicionales en la velocidad de reducción añadiendo a la solución una pequeña cantidad de un catalizador apropiado. Los nitrobenzenos se han encontrado apropiados para este fin.

La velocidad de reducción depende también del compuesto de fósforo particular usado para la formación del complejo. Por ejemplo, la velocidad de reducción del cloruro de cobalto disminuye cuando el solvente cambia de trietilfosfito a tris(2-cloroetil) fosfito y disminuye aún más cuando el solvente empleado es tricresil fosfito. Las velocidades relativas parecen indicar una inhibición estérica a la formación del complejo.

Tanto la velocidad como el grado de reducción son influenciados por el anión presente. Por ejemplo, la velocidad de reducción en presencia de  $\text{CN}^-$  es mayor que en presencia de  $\text{Cl}^-$ , que a su vez es mayor que en presencia de acetato. Así, la velocidad máxima de reducción de  $\text{CoCl}_2$  en presencia de  $\text{CN}^-$



añadido era mayor que en ausencia en solución en tri(2-etilhexil) fosfito-m-dinitrobenzeno, y la velocidad máxima de reducción de  $\text{CoCl}_2$  era mayor que la del acetato de cobalto en trietil fosfito.

5 Cualquiera que sean los reactivos y las condiciones empleadas, la reducción se produce con una rapidez relativa hasta un punto en el cual se produce un cambio o una disminución brusca en la velocidad, y después prosigue con una lentitud relativa. A este fenómeno nos referiremos de aquí en adelante como el "cambio de la velocidad". El punto de cambio de la velocidad depende también del anión presente. Por ejemplo, solamente un átomo de hidrógeno es absorbido por átomo de  $\text{CoCl}_2$  o  $\text{Co}(\text{CN})_2$  antes del cambio de la velocidad, mientras que 10 dos átomos de hidrógeno son absorbidos por átomo de  $\text{Co}(\text{acetato})_2$  antes de que se produzca el cambio en la velocidad. Las cantidades de hidrógeno corresponden a la reducción de  $\text{Co}^{++}$  a los estados de valencia de +1 y 0 respectivamente. En todos los casos, la reducción completa conduce a la absorción de 3 átomos de hidrógeno por átomo de cobalto, con la consiguiente reducción del cobalto al estado -1. Puede obtenerse la reducción 20 completa usando una presión de hidrógeno más alta y permitiendo que la reacción continúe lentamente después del cambio en la velocidad. Por consiguiente, es posible producir un complejo que tiene su metal de transición en cualquier estado de valencia positivo o negativo descado.

25 Los complejos anteriormente descritos pueden usarse como aditivos de la gasolina para que sirvan como agentes anti-detonantes. Por consiguiente, la invención se relaciona también con combustibles para motores que contienen una proporción principal de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición 30



en el intervalo de la gasolina y una pequeña proporción de uno o varios de los complejos anteriormente mencionados.

Además, se ha descubierto que los complejos son sumamente útiles como catalizadores de la hidrogenación, la invención se relaciona por consiguiente también con un procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos en los cuales se usan los complejos antes mencionados como catalizadores.

Los complejos son catalizadores homogéneos de la hidrogenación, lo que significa que forman una sola fase con la mezcla de la reacción. Los catalizadores de la hidrogenación conocidos en el arte y que en el pasado han mostrado tener algo más que un interés puramente académico, han sido todos catalizadores heterogéneos. Los catalizadores conocidos existen en una fase separada del material que se quiere catalizar. Los complejos anteriormente descritos forman una sola fase uniforme con los compuestos orgánicos hidrogenables. Esta uniformidad conduce a una selectividad elevada para la producción de los productos finales deseados porque todos los sitios catalíticos son sustancialmente semejantes. Un catalizador homogéneo hace también que esté disponible la cantidad máxima del catalizador en una reacción dada. Otra ventaja de un catalizador homogéneo es el hecho de que no es posible cubrir los sitios reactivos durante la hidrogenación con coque por ejemplo, y desactivar después físicamente el catalizador.

Los complejos deben su aplicabilidad como catalizadores de la hidrogenación a su mucha estabilidad, tanto con presiones altas como bajas de hidrógeno. La estabilidad del catalizador se refiere a la habilidad de la capa fina del catalizador para permanecer en su forma más activa durante toda



la reacción en la cual se emplea. La inestabilidad de los presentes complejos sería evidenciada por una disociación del complejo y una precipitación del metal. Otros catalizadores de la hidrogenación en forma de complejos que se han usado en el pasado han sido bastante inestables. Además, el estado de valencia bajo del metal de transición en los complejos contribuye bastante a la actividad total del catalizador en la reacción de hidrogenación.

Es también posible añadir otros ligantes o grupos coordinadores bifílicos al complejo antes de usarlo como un catalizador en la hidrogenación. La adición de estos otros ligantes bifílicos produce en algunos casos un complejo más estable y en otros casos aumentará también la actividad del catalizador. Por "ligante bifílico" quiere significarse un compuesto que tiene un elemento con un par de electrones que pueden formar una ligadura coordinada con un átomo metálico y tener simultáneamente la habilidad de aceptar electrones del metal, proporcionando así una estabilidad adicional al complejo resultante. Los compuestos de fósforo trivalentes usados para formar los nuevos complejos anteriormente descritos son excelentes ejemplos de ligantes bifílicos. Son ejemplos de otros ligantes apropiados que pueden añadirse al complejo antes de la hidrogenación del compuesto orgánico en general los compuestos que contienen elementos no de transición de los grupos V y VI de la Tabla Periódica como nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, arsénico, selenio, y antimonio. Son ejemplos de ligantes bifílicos que pueden usarse para este fin dietiltiourea, trifenil arsina y trifenil estibina. Un ligante bifílico nitrogenado típico es piridina. Son también apropiados los ligantes bifílico-bidentados. Estos son compuestos que



257415

contienen dos sitios ligantes bifilicos de actividad, por ejemplo fenantrolina.

Los complejos son generalmente apropiados como catalizadores para la hidrogenación de ligaduras carbono-con-carbono no saturadas de compuestos alifáticos, de compuestos cicloalifáticos no saturados y de compuestos aromáticos. La insaturación puede ser etilénica como en las mono-olefinas como etileno, propileno, y butileno, acetilénica como en las mono-alquinas como acetileno y 3-penteno. Es posible saturar compuestos hidrocarburos acíclicos de cadena ramificada y de cadena recta que tienen uno o varios de los sitios etilénicos y/o acetilénicos. Los sitios pueden estar conjugados como en el 1,3-butadieno o no-conjugados como en 1,5-hexadieno. Las ligaduras carbono-con-carbono no saturadas pueden ser terminales, como en 1-penteno, o bien pueden estar situadas entre dos átomos de carbono de la cadena interna, como en 4-octeno.

Los materiales macromoleculares como polietileno, polibutadieno, y tambien los copolímeros de olefinas como el copolímero etileno-propileno pueden ser hidrogenados también por medio de los anteriores complejos usados como catalizadores. Lo propio es cierto en lo que respecta a los hidrocarburos alicíclicos no saturados como las olefinas cíclicas como ciclopenteno, ciclohexeno y ciclohepteno, los terpenos y las olefinas policíclicas de anillo-fundido como 2,5-biciclo (2.2.1)-heptadieno y 1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4,5,8-dimetano-naftaleno, los compuestos aromáticos como benceno, naftaleno, antraceno, tolueno y alfa-etil naftaleno.

Los complejos permiten tambien la hidrogenación catalítica selectiva de moléculas que contienen además de las ligaduras carbono-con-carbono no saturadas otros grupos fun-



287415

cíclicos. Así, es posible hidrogenar alcoholes no saturados, aldenidos, y ácidos en los alcoholes, los aldenidos y los ácidos correspondientes que contienen un grado menor de insaturación carbono-con-carbono o los análogos saturados correspondientes. Por ejemplo, la hidrogenación de acroleína puede producir propionaldehído, la hidrogenación de alcohol alílico puede producir alcohol-n-propílico, la hidrogenación de ácido acrílico puede producir ácido propiónico, la hidrogenación de alcohol propargílico puede producir alcohol alílico y/o alcohol n-propílico, y la hidrogenación de 1-hidroni-2,4-pentadieno puede producir 1-hidroni-5-penteno y/o 1-pentanol.

De una manera semejante las aminas no saturadas e los ésteres pueden hidrogenarse también. Por ejemplo, la hidrogenación de alil acrilato o alil amina puede producir propil acrilato y propil amina, respectivamente.

Otros ejemplos de compuestos que contienen además de ligaduras carbono-con-carbono no saturadas otros grupos funcionales y que pueden ser hidrogenados selectivamente en presencia de los nuevos catalizadores son los compuestos alicíclicos como alcohol ciclohexenílico, ciclopentenil amina, y metil ciclobutenil tiato, compuestos aromáticos como fenol, anilina, y ácido benzeno sulfónico, compuestos heterocíclicos como piridina, furanos, piranos y el dímero de acroleína y materiales macromoleculares como poliacroleína.

Los complejos no solo pueden usarse como catalizadores en la hidrogenación de ligaduras carbono-carbono no saturadas sino también en la hidrogenación de otros grupos funcionales presentes en la molécula. Si la molécula contiene además del grupo funcional ligaduras carbono-con-carbono no saturadas, el grupo o los grupos funcionales pueden ser reducidos

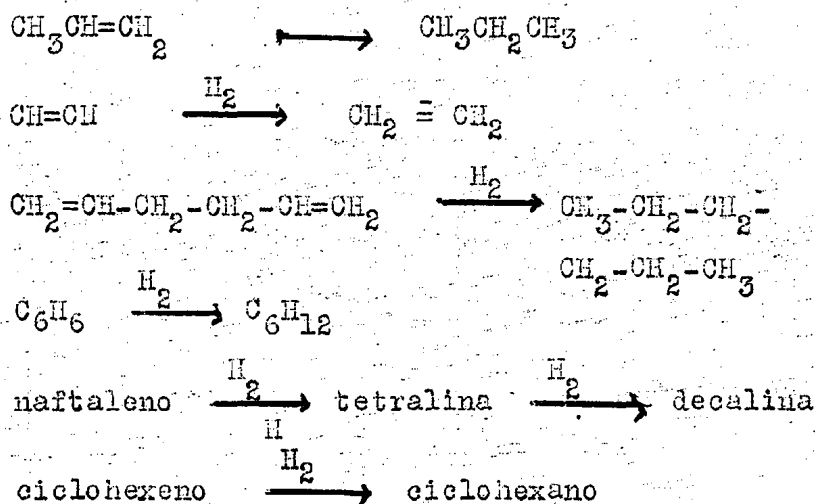
267415



dos selectiva o concurrentemente mientras la ligadura carbono-  
 con-carbono es saturada. Son ejemplos de hidrogenación en las  
 cuales un grupo funcional diferente de las ligaduras carbono-  
 con-carbono no saturadas son reducidas la reducción de aldehidos  
 en cetonas en alcoholes, la reducción de alcoholes a hidrocar-  
 5 buros, la reducción de ácidos a aldehidos y cetonas, la reduc-  
 ción de nitrilos a aminas, la reducción de grupos nitro a gru-  
 pos amino, la reducción de epóxidos a alcoholes y/o hidrocar-  
 buros, la reducción de compuestos mercapto a hidrocarburos co-  
 10 mo las que se producen en el "desazufrado" del petróleo.

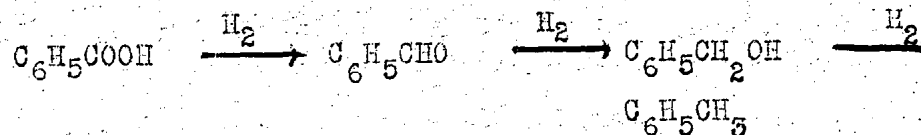
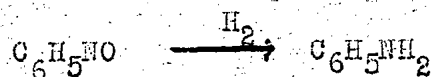
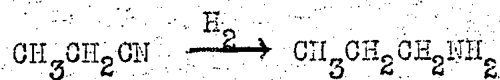
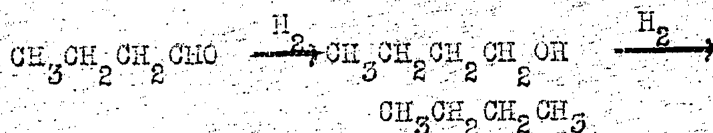
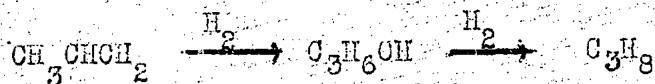
Son ejemplos específicos de varias hidrogenaciones  
 que pueden realizarse con los nuevos complejos las siguientes:

Adición de hidrógeno a ligaduras no saturadas de  
 15 hidrocarburos aromáticos, alifáticos, y cicloalifáticos:

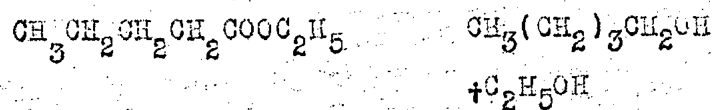




Reducción de grupos funcionales O:



Reducción de grupos funcionales juntamente con el desdoblamiento de las moléculas:



La hidrogenación del compuesto orgánico se realiza en la fase líquida. En virtud de la actividad extraordinariamente superior de los catalizadores, es posible realizar la hidrogenación con presiones relativamente bajas de hidrógeno.

5 Presiones de hidrógeno tan bajas como 0,35 atm. o menos se ha



descubierto que producen buenos rendimientos. Aunque pueden emplearse también presiones muy elevadas, se prefiere usar presiones comprendidas entre 0,35 y 70 atm. La temperatura usada durante la hidrogenación puede variar también mucho. En general las temperaturas comprendidas entre 100°C y 300°C resultarán satisfactorias.

Las razones molares del catalizador al compuesto que se quiere hidrogenar no son particularmente importantes y pueden variarse para obtener una solución homogénea. Por consiguiente, en general no es necesario emplear solventes aunque si se desea pueden usarse solventes inertes como hidrocarburos saturados. En general, cantidades más grandes de catalizador producirán una velocidad de reacción más grande. Las razones molares comprendidas entre 1:100 y 10:1 proporcionarán normalmente el efecto deseado. Si se añade un ligante bifilico a la solución del complejo antes de la hidrogenación, pueden usarse aproximadamente las mismas razones. Cuando la reacción ha proseguido hasta completarse puede separarse el compuesto hidrogenado de la mezcla de la reacción por cualquier procedimiento apropiado. Normalmente se empleará la destilación, la filtración, o la extracción con un solvente, aunque si es necesario pueden emplearse otros métodos.

El catalizador puede prepararse separadamente e introducirse en el reactor con el compuesto que se quiere hidrogenar. Preferiblemente, se prepara primero el catalizador en el reactor y después se le añade el compuesto que se quiere hidrogenar. Puede añadirse una pequeña cantidad de una base como KOH a la mezcla de la reacción para neutralizar la acidez producida por las sales en la mezcla.

Es también posible añadir los reactivos necesarios



para la preparación del catalizador (una sal del metal de transición y un compuesto de fósforo trivalente) al reactor al mismo tiempo que se introduce el compuesto que se quiere hidrogenar. Durante la hidrogenación el catalizador se formará in situ y después catalizará la hidrogenación del compuesto añadido.

La invención puede ilustrarse por los ejemplos que siguen:

#### EJEMPLO I

Un reactor en forma de una autoclave de acero inoxidable de 100 ml, se conectó con un transductor a 0-7 atm. y con fuentes de hidrógeno y vacío. El volumen de los accesorios exteriores se redujo al mínimo para obtener la máxima sensibilidad de la presión al cambio en el número de milímetros de hidrógeno presentes. Se introdujo en el reactor una cantidad de 30 ml. de una solución de una sal de cobalto en un fosfito orgánico, se añadió una barra agitadora magnética cubierta con teflon, y el reactor se cerró, se evacuó y después se purgó con hidrógeno a presión hasta que habían sido desplazados todos los gases extraños. Después se calentó el reactor con vacío. Cuando la temperatura había llegado a 100°C se aumentó la presión de  $H_2$  hasta 1,500 mm. de mercurio y se anotó la reducción observada en la presión. Si había sido absorbida una cantidad grande de hidrógeno, se aumentaba la presión en el reactor a intervalos apropiados. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Sal de cobalto usada

Milimoles de H<sub>2</sub>

Nº.	Especies	Milimoles	Fosfito usado	KCN añadido milimoles	Sub- estrato añadido	velocidad máxima por hora.	Absorbido al cambiar la velocidad	Total absor- bido.
1	CoCl <sub>2</sub>	2	Trimetilo	4	-	3,5	1,1	1,3
2	CoCl <sub>2</sub>	2	Tri-(2-etilhexilo)	4	m-dinitrobenzeno	4,1	1,2	1,3
3	CoCl <sub>2</sub>	4	tri(2-etilhexilo)	8	m-dinitrobenzeno	5,0	1,9	2,4 <sup>a)</sup>
4	CoCl <sub>2</sub>	2	tri(2-etilhexilo)	-	m-dinitrobenzeno	1,4	1,1	1,4
5	CoCl <sub>2</sub>	2	tris( $\beta$ -cloroetilo)	4	-	8,6	-	1,8 <sup>b)</sup>
6	CoCl <sub>2</sub>	4 (2)	trietilo	-	-	46,5	2,0	4,6
7	Co(acetato) <sub>2</sub>	4 (2)	trietilo	-	-	2,2(1,1)	4,0(2,0)	5,2(2,6) <sup>c)</sup>
8	Co(acetato) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	2	trietilo	-	-	0,7	-	2,6
9	CoCl <sub>2</sub>	2	tri(p-metilfenilo)	-	-	2,0	-	1,3 <sup>d)</sup>

a) Se estaba produciendo todavía una reducción lenta cuando se interrumpió el experimento

b) Se estaba produciendo todavía la reducción.

c) Se usaron 15 ml. de solución de fosfito; todas las cifras corregidas a 30 ml. de solución; los resultados efectivos se han representado entre paréntesis.

d) No prosiguió hasta completarse.





267415

Las cantidades de hidrógeno absorbidas en los experimentos anteriores corresponden a la reducción de cobalto a los estados de valencia + 1 y 0 (experimentos 1-5 y 9) y a los estados de valencia 0 y -1 (experimentos 6-8). La reducción de cobalto se evidenció por medidas hechas con la balanza Gouy que mostraron un electron no pareado por el átomo de cobalto en la materia prima usada pero ningunos electrones no pareados en el producto. Durante la reducción se produce también un cambio pronunciado en el color. Una solución de  $\text{CoCl}_2$  en trietil fosfito es de color verde oscuro, mientras que el producto es de color amarillo pálido. Además, el  $\text{CoCl}_2$  es extraído lentamente de la solución de fosfito por el agua para dar una solución acuosa que tiene el color rosa característica del ion  $\text{Co}^{++}$  agua. No se produce dicha extracción con el producto, no produciendo la exposición prolongada de la solución de cobalto-trietil fosfito reducida al agua ningun cambio de calor en una u otra fase.

#### EJEMPLO II

Usando el equipo y el procedimiento del Ejemplo I, se hizo la serie siguiente de experimentos en las condiciones que se indican:

267415



Nº	Temp. °C.	Presión inicial de H <sub>2</sub> , mm. H <sub>2</sub>	Trietil fosfi- to, ml.	Co(ace- tato), milimó- les	Milimoles de H <sub>2</sub>	
					Absorbidas al cambiar la veloci- dad.	Velocidad máxima por hora.
1	100	1800	15	2.0	2.0	1.1
2	100	1500	15	4.0	4.2	5.4
3	100	1500	8	2.0	2.2	5.6
4	100	1500	4	2.0	2.1	4.6
5	30	4500	60	29.1	28.5	110.7

En el experimento nº 5, la velocidad bajo, hasta aproximadamente 1 milimole por hora en menos de 1 minuto en el cambio de velocidad. En los experimentos 1-4, no se produjo esencialmente ninguna absorción de hidrógeno después del "cambio de la velocidad".

La cantidad de hidrógeno absorbido indica que se produjo un complejo de cobalto (valencia-0)-trietil fosfito.

Una parte del producto del experimento nº 5 se separó después del cambio de la velocidad. Por refrigeración se produjeron cristales y se purificaron. El análisis del producto confirmó que era un complejo que contenía cobalto en un estado de valencia cero con la fórmula empírica  $\text{Co}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ . Los resultados del análisis fueron como sigue:

	Calculado	Encontrado
Co, %	8.2	8.8
P, %	17.1	17.1
C, %	39.8	39.6
H, %	3.4	8.5

15

si la reacción se dejaba proseguir en el experimen-

267415



to nº 5 de este ejemplo, o si en los experimentos 1-4 se aumentaba la temperatura, se obtenían complejos con el estado de valencia del metal inferior a cero.

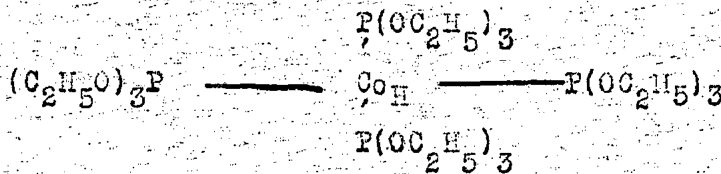
EJEMPLO III

5 Este ejemplo ilustra la preparación de complejos con el metal en un estado de valencia negativo. Los siguientes experimentos se hicieron con  $\text{Co}(\text{acetato})_2$  en trietil fosfito a  $100^\circ\text{C}$ .

10

Nº	Co(acetato) <sub>2</sub> , miligramos	Trietil fosfito ml.	Presión inicial de H <sub>2</sub> en	Milimoles de H <sub>2</sub>		
				Velocidad máxima por hora.	Absorbido por el cambio de velocidad.	Total absorbido.
1	5	10	5.74	18.5	6	7.5
2	2	30	5.74	2.5	2.5	3.0
3	2	30	5.25	2.4	2.4	3.1
4	2	15	5.32	3.9	2.6	3.1

15 La absorción de tres átomos de hidrógeno por átomo de  $\text{Co}^{++}$  indica la formación de un complejo de cobalto en un estado de valencia de -1. La solución formada no era visiblemente diferente de la del complejo en el estado de valencia cero de cobalto formado en el Ejemplo II. El complejo obtenido en este ejemplo es hidrógeno tetrakis-(trietil fosfito)-cobaltato (-1), con una estructura probable,





267415

EJEMPLO IV

Usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se prepararon complejos que contenían otros metales de transición en un estado de valencia bajo usando trietil fosfito como el compuesto de fósforo. En la tabla siguiente se resumen los resultados obtenidos:

Nº	Especies	Mili moles	Ester, ml.	Temp. °C.	Milimoles de H <sub>2</sub>		
					Presión inicial de H <sub>2</sub> en	Velocidad máxima por hora	Total absor-bido.
1	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2	15	100	2.03	2.5	0.67
2	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	2	30	100	2.03	0.2	1.0
3	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .xH <sub>2</sub> O	2	15	100	2.03	4.2	1.4
4	RhCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	2	15	100	2.03	4.7	2.5

EJEMPLO V

Usando el reactor y el procedimiento descritos en el Ejemplo I se preparó un complejo catalizador hidrogenando una solución de acetato de cobalto en trietil fosfito hasta que el estado de valencia del cobalto era cero o -1. Los complejos que contenían el cobalto en el estado de valencia cero o -1, o mezclas de ambos parecían ser igualmente apropiados para usarlos como catalizadores y por consiguiente solo era importante que la hidrogenación se continuara hasta que el estado de valencia del cobalto era por lo menos cero. Después de la preparación del catalizador, se añadió el compuesto que se quería hidrogenar al reactor y la hidrogenación se realizó bajo una presión de 38.5 atm. Los resultados obtenidos en varios experimentos se han resumido en la tabla siguiente:

Catalizador preparado con

Milimoles H<sub>2</sub>

Expe- rimen- to. Nº.	Trietil fosfi- to, ml.	Acetato de co- balto, mili- moles	Compuesto orgánico hidrogenado		Temp., °C.	Velocidad máxima de absorción por hora.	Total absorbido.	Producto
			identidad	ml.				
1	10	5	1-octeno	20	195	12,4	6,9	n-octano
2	30	2	1-octeno	30	195	2,1	30	n-octano
3a)	30	2	1-octeno	30	195	1,0	19	n-octano
4b)	15	2	1-octeno	15	195	5,2	31	n-octano
5c)	10	5	1-octeno	15	150	3,5	36	n-octano
6	30	2	naftaleno	15	220	1,1	18	tetralina

a) se añadieron dos gránulos de KOH al reactor después de la preparación del catalizador

b) se añadieron dos milimoles de fenantrolina al catalizador preparado antes de la hidrogenación del 1-octeno. Se formó un complejo insoluble pero se disolvió en 15 ml. de éter dietileno glicol dietílico.

c) el catalizador contenía monóxido de carbono como un ligante bifílico secundario. Se preparó añadiendo 2,5 milimoles de dicobalto de octacarbonilo al trietil fosfito. Se preparó también añadiendo monóxido de carbono gaseoso a una solución de acetato de cobalto-trietil fosfito e hidrogenando después la solución.



237415



EJEMPLO VI

De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo V, se prepararon 15 ml. de un catalizador cobalto-trietil fosfito reducido y después de la adición de 15 ml. de benzaldehído se hidrógeno la mezcla a una temperatura de 150°C usando una presión inicial de hidrógeno de 6 atm. La reacción se repitió varias veces variando la cantidad total de hidrógeno entre 27.1 y 37.7 milimoles. El producto de la reacción contenía alcohol benzílico y tolueno.

10 EJEMPLO VII

Se usaron de nuevo el equipo y el procedimiento del Ejemplo V. Los experimentos se hicieron usando un complejo de níquel en el primer experimento y un complejo de platino en el segundo experimento.

15	I	II
	Catalizador: 15 ml. de trietil fosfito	Catalizador: 15 ml. de trietil fosfito
	3 milimoles de sal de níquel	2 milimoles de sal de platino
	15 ml. de benzaldehído	15 ml. de benzaldehído
	6 en H <sub>2</sub>	6 en H <sub>2</sub>
	135°C	150°C
	<hr/>	<hr/>
	Producto: Tolueno	Producto: Tolueno y alcohol benzílico

267415



Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 16 de Mayo de 1960, con el nº 29.129 y el 13 de Junio de 1960 con el nº 35.434 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta Patente de Invención por VEINTE años, son los siguientes:

10

15

1º.- Un procedimiento para la preparación de complejos nuevos que comprende disolver una sal de un metal de transición elegido en el grupo V, VI, VII u VIII de la Tabla Periódica en un compuesto de fosforo trivalente que tiene por lo menos un grupo  $R_wZ$ - unido al átomo de fosforo, en la que R es un grupo alquilo, arilo, alquarilo o aralkilo no sustituido o halógeno -sustituido, Z es oxígeno, azufre o nitrógeno, y w es 1 ó 2, e hidrogenar la solución.

20

2º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la cláusula 1, en el cual la hidrogenación se realiza a una temperatura comprendida entre 50°C y 200°C.

25

3º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en las cláusulas 1 ó 2 en el cual la hidrogenación se realiza bajo una presión de hidrógeno de no más de 100 atmosferas.

4º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la cláusula 3, en el cual la presión del hidrógeno está comprendida entre 1 y 10 atmosferas.

5º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en



cualquiera de las clausulas 1-4, en el cual la sal del metal de transición es un cloruro o un bromuro.

5 6º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en cualquiera de las clausulas 1-4, en el cual la sal del metal de transición es un cianuro.

7º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en cualquiera de las clausulas 1-4, en el cual la sal del metal de transición es un acetato, un butirato o un propionato.

10 8º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en cualquiera de las clausulas 1-7, en el cual el compuesto de fosforo trivalente se usa en un exceso estequiométrico sobre la sal del metal de transición.

15 9º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la clausula 8, en el cual la razon molar del compuesto de fosforo trivalente a la sal del metal de transición está comprendida entre 10:1 y 50:1.

10º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en cualquiera de las clausulas 1-9 en el cual la hidrogenación se realiza en presencia de un nitrobenzeno.

20 11º.- Un procedimiento para la hidrogenación de compuestos orgánicos que comprende poner en contacto un compuesto orgánico con hidrógeno en presencia de uno o varios complejos como los reivindicados en cualquiera de las clausulas 1-3.

25 12º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la clausula 11, en el cual la hidrogenación se realiza en presencia de un ligante bifílico diferente del compuesto de fosforo trivalente que forma parte del complejo.

30 13º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en la clausula 11 ó 12 en el cual la hidrogenación se realiza

26 74 15



bajo una presión de hidrógeno comprendida entre 0,35 y 70 atm.

14º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en cualquiera de las cláusulas 11-13, en el cual la hidrogenación se realiza a una temperatura comprendida entre 100 y 300°C.

5 15º.- Un procedimiento como se ha reivindicado en cualquiera de las cláusulas 11-14, en el cual la razón molar entre el catalizador y el compuesto orgánico está comprendida entre 1:100 y 10:1.

10 16º.- Un procedimiento para la preparación de complejos metálicos entre metales de transición y compuestos de fósforo trivalente.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

25 JUN 1954  
P.A.  
