

324776

P.- 31.520

P. 2396 Sp

28 MAR 1956

324776

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALDEHIDOS Y/O AL COHOLES POR REACCION DE OLEFINAS CON MONOXIDO DE CARBONO E HIDROGENO EN LA PRESENCIA DE UN CATALIZADOR COMPLEJO"

=====

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de aldehidos y/o de alcoholes por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de complejos de cobalto que contienen fosfinas especiales como catalizadores.

5

El invento se refiere también a dichas fosfinas especiales y a dichos complejos de cobalto y a la preparación de los mismos.



Es conocido ya que se pueden utilizar complejos que comprenden cobalto, monóxido de carbono y fosfinas como catalizadores en la preparación de aldehidos y/o de alcoholes partiendo de olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno. Como componentes de fosfinas apropiados en estos complejos han sido propuestas las trialcohilfosfinas, por ejemplo la tributíl fosfina.

Se ha encontrado ahora que por selección de fosfinas heterocíclicas como participantes en los complejos de catalizador en cuyas fosfinas está presente un grupo heterocíclico que contiene al menos 5 átomos de carbono, se activa la formación de alcoholes primarios y se reduce la cantidad de hidrocarburos saturados (formados en una reacción secundaria). Además se observa un aumento en la velocidad de hidroformilación.

El invento puede ser definido como referente a un procedimiento para la preparación de aldehidos y/o alcoholes por reacción de olefina con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador complejo que comprende cobalto, monóxido de carbono y una fosfina en el que el aspecto característico consiste en que se aplica un catalizador que contiene una fosfina heterocíclica en la que está presente un grupo heterocíclico con al menos 5 átomos de carbono.

En su forma activa, los nuevos catalizadores apropiados contienen el cobalto en un estado de valencia reducido. Este será normalmente un estado de valencia cero y puede ser apropiadamente incluso más bajo, tal como un estado de valencia -1. Utilizado en toda esta memoria y reivindicaciones, el término "complejo" significa un



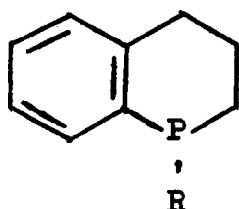
compuesto de coordinación formado por la unión de una o más moléculas o átomos ricos en electrones capaces de una existencia independiente con una o más moléculas o átomos pobres en electrones, cada una de las cuales es también capaz de una existencia independiente.

En las clases especiales de ligandos descritos seguidamente que contienen fósforo trivalente comprendidos en los nuevos catalizadores complejos, empleados en el procedimiento del invento, los átomos de fósforo tienen un par de electrones disponibles o no compartido. Cuando el fósforo trivalente tiene dicha configuración electrónica, es capaz de formar un enlace coordinado con el cobalto en su estado de valencia 0 y -1. Así actuará como un ligando para formar los nuevos complejos de cobalto deseados utilizados como catalizadores en el presente invento.

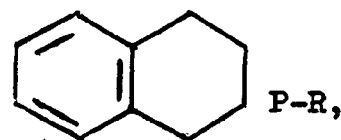
Un grupo preferido de ligandos de fosfina se forma con las fosfinas heterocíclicas de 6 miembros terciarias. En estas fosfinas el átomo de fósforo está unido a un grupo hidrocarbilo y a un grupo 1,5-hidrocarbilenos. Por el término "1,5-hidrocarbilenos" se entiende el di-radical formado por separación de un átomo de hidrógeno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes, estando separados dichos átomos de carbono por tres átomos de carbono, de un hidrocarburo saturado o insaturado que contiene al menos 5 átomos de carbono. Así, por ejemplo, cuando el di-radical 1,5-hidrocarbilenos es un pentametileno, sustituido o no sustituido, la fosfina del presente invento es un fosforinano. El puente de 5 átomos de carbono, es decir 1,5-hidrocarbilenos, puede ser cualquiera de dichos radica



les compuestos exclusivamente de carbono e hidrógeno y tener una amplia variedad de sustituyentes hidrocarburos alcoholo, alqueno, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo, alcohilarilo, de anillo fusionado o unido, de cadena recta, de cadena ramificada y similares. Sustituyentes representativos del diradical 1,5-hidrocarbilenos incluyen los grupos metilo, butilo-terciario, hexenilo, isooctilo, decilo, ciclohexilo, fenilo, 1,4-butadienileno, bencilo, fenetilo, y estirilo. Se prefiere que cualquier sustituyente enlazado a un átomo de carbono puente no contenga más de 10, y preferiblemente no más de 6, átomos de carbono y que en total dichos sustituyentes no contengan más de 40 átomos de carbono. Se sobreentenderá que cuando un sustituyente completa un anillo unido o fusionado, por ejemplo 1,4-butadienileno, para producir una tetrahidrofosfinolina



o una tetrahidro-  
-isofosfinolina



20

25

30

siendo R hidrocarbilo (sustituído) se considerará que cada uno de dos átomos de carbono adyacentes en el puente de 5 átomos de carbono está sustituido una vez con un sustituyente 2-carbono. Los diradicales 1,5-hidrocarbilenos sustituidos antes mencionados pueden contener también un grupo funcional tal como los grupos carbonilo, carboxilo, nitro, amino, hidroxilo, ciano, sulfonilo y sulfoxilo. Así, por ejemplo, cuando un diradical 1,5-hidrocarbilenos sustituido es un 3-oxo-1,5-pentametileno, posiblemente adicio-



nalmente sustituido, la fosfina es una fosforinanona y en el ejemplo específico dado es una 4-fosforinanona. En un grupo preferido de fosfinas cíclicas de 6 miembros terciarias, el diradical 1,5-hidrocarbilenno contiene de 5 a 33 átomos de carbono, de forma que cualquier sustituyente hidrocarbonado unido a un átomo de carbono de puente de dicho diradical no contenga más de 10 átomos de carbono.

El término "hidrocarbilo" se utiliza en esta significación aceptada como representando un radical formado a partir de un hidrocarburo por separación de un átomo de hidrógeno. El grupo hidrocarbilo al que está enlazado el átomo de fósforo puede ser cualquier radical orgánico compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Así, los grupos hidrocarbilo pueden ser grupos alcohilo, alqueno, cicloalcohilo, arilo, aralcohilo o alcohilarilo. Pueden contener uno o más anillos y contener cadenas rectas o ramificadas. Grupos hidrocarbilo representativos incluyen grupos metilo, etilo, alilo, n-butilo, hexenilo, isooctilo, dodecilo, octadecilo, eicosilo, triacontilo, ciclohexilo, ciclooctilo, fenilo, naftilo, benceilo, estirilo y fenetilo. Son también operables o utilizables grupos hidrocarbilo sustituidos y pueden contener uno o más grupos funcionales tales como grupos carbonilo, carboxilo, nitro, amino, hidroxilo (por ejemplo hidroxietilo), ciano, sulfonilo y sulfoxilo. Grupos hidrocarbilo amino-sustituidos son muy apropiados y especialmente los grupos dialcoholamino en que cada grupo alcohilo contiene de 2 a 18 átomos de carbono. Un grupo preferido de ligandos consiste en aquellos en que dicho grupo hidrocarbilo contiene de 4 a 36 átomos de carbono.

324776

29 MAY



Algunas veces es deseable equilibrar el tamaño de los sustituyentes en las fosfinas antes descritas. Cuando los sustituyentes del grupo hidrocarbilenos son numerosos y grandes, puede ser deseable escoger un grupo hidrocarbilo menor. Inversamente, cuando el grupo hidrocarbilo es grande, por ejemplo eicosilo o triacontilo, puede ser deseable que los sustituyentes hidrocarbilenos sean menores y/o menos numerosos, tales como monometilo, dimetilo y similares. Ligandos particularmente útiles son aquellos en que la suma de los átomos de carbono en los grupos hidrocarbilenos e hidrocarbilo no es mayor de 41 átomos de carbono.

Otro grupo preferido de ligandos de fosfina está formado por las fosfinas heterocíclicas de 7 miembros terciarias. En estas fosfinas el átomo de fósforo está unido a un grupo hidrocarbilo y a un grupo 1,6-hidrocarbilenos. En analogía con el grupo 1,5-hidrocarbilenos, el "grupo 1,6-hidrocarbilenos" está definido como el diradical formado por separación de un hidrógeno de cada uno de 2 átomos de carbono diferentes, estando separados dichos átomos de carbono por 4 átomos de carbono de un hidrocarburo saturado o insaturado que contiene al menos 6 átomos de carbono. Así, por ejemplo, cuando el diradical 1,6-hidrocarbilenos es un hexametileno, sustituido o no sustituido, la fosfina es un fosfepano.

El grupo hidrocarbilenos puede estar sustituido por cualquiera de los grupos anteriormente mencionados como sustituyentes apropiados en el puente de 5 átomos de carbono. Preferiblemente contiene de 6 a 34 átomos de carbono.



Radicales hidrocarbilo apropiados presentes en las fosfinas heterocíclicas de 7 miembros terciarias y que contienen uno o más grupos funcionales como sustituyentes, si así se desea, comprenden los recomendados en las fosfinas heterocíclicas de 6 miembros. Sin embargo, al equilibrar el tamaño de los sustituyentes en los compuestos de anillo de 7 miembros, se prefiere que la suma de los átomos de carbono en el grupo hidrocarbilenos y en el grupo hidrocarbilo de las fosfinas no pase de 48.

Un grupo especialmente preferido de ligandos está formado por las fosfinas terciarias heterocíclicas bicíclicas, en particular monofosfabiciclohidrocarburos hidrocarbilo-sustituídos, saturados o insaturados, que tienen 8 ó 9 átomos de carbono en el anillo incluyendo el átomo de fósforo en que el anillo menor que contiene fósforo contiene al menos 5 átomos y el átomo de fósforo no es un átomo cabeza de puente. Además de la sustitución hidrocarbilo sobre el átomo de fósforo, los átomos de carbono en el anillo pueden estar también sustituídos. Sin embargo, se prefiere que dichos sustituyentes se limiten a los no abultados, tales como en particular, grupos alcoholos con 1 a 4 átomos de carbono. Se recomienda que no estén presentes más de 2 sustituyentes alcoholos al mismo tiempo y que éstos estén unidos a diferentes átomos de carbono del anillo.

Los antedichos monofosfabiciclohidrocarburos contienen apropiadamente de 7 a 46 átomos de carbono y preferiblemente de 12 a 40 átomos de carbono.

Muy apropiadas son las fosfinas terciarias bicíclicas insaturadas en la porción bicíclica del ligando,

en particular los monofosfociclononatrienos hidrocarbilo-sustituídos. En estos ligandos el número total de átomos de carbono es usualmente de 8 a 44 y preferiblemente de 12 a 38.

5                    En las fosfinas terciarias heterocíclicas bíciclicas el grupo hidrocarbilo y los sustituyentes en él, si los hay, pueden estar seleccionados apropiadamente de los grupos hidrocarbilo y grupos funcionales antes mencionados en conexión con las fosfinas monocíclicas. Preferiblemente el grupo hidrocarbilo contiene de 1 a 36 y en particular de 4 a 30 átomos de carbono.

10                    Las fosfinas heterocíclicas de 6 miembros terciarias y su preparación están bien descritas por Maier L., "Progress in Inorganic Chemistry", vol. 5, F. A. Cotton, ed., Interscience Publishers, N.Y., 1.963, pag. 167-170, 175-177, y por Mann, F.G. "Progress in Organic Chemistry", vol. 4, F.W. Cook, ed., Butterworths, Londres, 1.958, pag. 224-226.

20                    Se pueden preparar fosfinas terciarias heterocíclicas de 7 miembros sin sustituyentes en los carbonos del anillo, de acuerdo con la memoria de patente USA 3.086.053 por reacción de di-halogenuros de hexametileno con derivados de metal alcalino monosustituídos de fosfinas primarias en un medio de amoníaco líquido.

25                    Un método preferido para la producción de fosfinas terciarias heterocíclicas de 6 y 7 miembros por un procedimiento práctico de una sola etapa consiste en hacer reaccionar hidrocarburos divinil-sustituídos que contienen dos dobles enlaces no conjugados con fosfinas monosustituídas, es decir primarias, en presencia de un cata-

30

324776

28



lizador generador de radicales libres y en ausencia de cantidades sustanciales de oxígeno.

Hidrocarburos divinil-sustituídos apropiados son dienos en los que los dobles enlaces están aislados, es decir dobles enlaces no conjugados. Una clase particularmente útil de hidrocarburos divinil-sustituídos es la representada por la fórmula  $Q(CR' = CH_2)_2$ , en que Q representa un grupo hidrocarbilenos en que la mitad de puente que conecta siempre tiene de 1 a 2 átomos de carbono en el puente entre los grupos vinilo y R' representa hidrógeno o un grupo alcoholo inferior, preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. Grupos hidrocarbilenos en que la mitad de puente que conecta contiene siempre de 1 a 2 átomos de carbono de puente con vinilo, son fundamentalmente diradicales metileno y dimetileno, sustituidos o no sustituidos con una amplia variedad de sustituyentes y estructuras hidrocarburos alcoholo, alcoholeno, cicloalcoholo, arilo, aralcoholo, alcoholarilo, de cadena recta, de cadena ramificada y similares. Sustituyentes hidrocarbilo representativos incluyen los grupos metilo, butilo terciario, ciclohexilo, decilo, octadecilo, fenilo, bencilo, fenetilo, y similares. Se prefieren que cualquier sustituyente unido a un átomo de carbono de puente no contenga más de 10, preferiblemente no más de 6, átomos de carbono, y que dichos sustituyentes no contengan más de un total de 20 átomos de carbono. Así, un grupo preferido de hidrocarburos divinil-sustituídos contiene los representados por la fórmula  $Q(CR' = CH_2)_2$  en que Q representa un grupo hidrocarbilenos de 1 a 14 átomos de carbono, con la condición que la mitad de puente sea un puente de 1 a



2 átomos de carbono y que cualquier sustituyente hidrocarb<sup>o</sup> bonado unido a un átomo de carbono de puente no contenga más de 10 átomos de carbono, y R' representa hidrógeno o un grupo alcoholo inferior. Ejemplos representativos de  
5 estos divinil-hidrocarburos incluyen 1,4-pentadieno, 3-me-  
til-1,4-pentadieno, 2,4-dimetil-1,4-pentadieno, 3,3-dime-  
til-1,4-pentadieno, 2,3,4-trimetil-1,4-pentadieno, 3-fenil  
-1,4-pentadieno, 3,3-difenil-1,4-pentadieno, bialilo, bi-  
metalilo, 3-fenil-1,5-hexadieno, 3,4-dimetil-1,5-hexadie-  
10 no, y similares. Se prefieren el 1,4-pentadieno, 3,3-dime-  
til-1,4-pentadieno, el bialilo, y el bimetalilo.

La fosfina monosustituida de partida tiene la fórmula  $RPH_2$  en la que R representa un grupo hidrocarbilo. Un grupo preferido de fosfinas primarias consiste en  
15 aquellas en que R es un grupo hidrocarbilo de 1 a 36 áto-  
mos de carbono, y son especialmente preferidos aquellos  
en que el grupo hidrocarbilo contiene de 4 a 30 átomos de  
carbono.

La reacción de ciclización se lleva a cabo con  
20 la ayuda de un catalizador generador de radicales libres,  
tal como un azonitrilo o un peróxido de dialcoholo o dia-  
cilo. El término "catalizador generador de radicales li-  
bres" significa también o se entiende también como inclu-  
yendo radiación actínica, particularmente luz ultravioleta,  
25 y radiación de alta energía o ionizante tal como uti-  
lización de cobalto-60, una fuente de rayos X o gamma de  
alta energía. Los catalizadores de azonitrilo que se pue-  
den emplear en esta reacción son bien conocidos en la téc-  
nica e incluyen alfa, alfa'-azobisisobutironitrilo; alfa,  
30 alfa'-azobis(alfa-metilbutironitrilo), alfa, alfa'-azobis



(alfa-metil-isocapronitrilo); y similares. Catalizadores de peróxido apropiados incluyen los peróxidos de dialcohol tales como peróxidos de di-(butilo terciario), y los peróxidos de diacilo tales como peróxidos de butiroilo, lauroilo y benzoilo. La cantidad de catalizador que se puede utilizar puede variar dentro de un amplio margen desde 0,1% en peso. Ordinariamente es deseable de 0,5 a 5% en peso de catalizador, basado sobre el peso del reactivo de fosfina monosustituída. Los peróxidos de dialcohol representan una clase preferida de catalizadores debido a su desusada estabilidad durante la manipulación.

Los dos reaccionantes pueden ser utilizados en cantidades equimoleculares o en un ligero exceso molar de un reaccionante o de otro. En un modo preferido de operación los reaccionantes son utilizados en cantidades equimolares para hacer máxima la ciclización. La reacción puede ser conducida en presencia de un medio disolvente no reactivo tal como hidrocarburos saturados alifáticos cíclicos y acíclicos, por ejemplo pentano, n-hexano, ciclohexano, éter de petróleo, isooctano, y similares. Es deseable algunas veces, por ejemplo, cuando los pesos moleculares de los reaccionantes son bajos, conducir la ciclización en la presencia de uno de los antedichos disolventes con el fin de diluir los reaccionantes, haciendo de esa forma máxima la ciclización y mínima la polimerización. Dichos disolventes ayudan también para disipar el calor generado en esta reacción exotérmica. La mezcla y sus proximidades deberán estar exentas de sustancias capaces de convertir las fosfinas terciarias en los correspondientes óxidos de fosfina, tales como oxígeno y aire. Por

ésto, la reacción deberá ser conducida en una atmósfera inerte tal como bajo nitrógeno o, cuando los reaccionantes tienen un punto de ebullición suficientemente alto, bajo vacío. Si se desea, se pueden utilizar ópcionalmente pequeñas cantidades de inhibidores de la oxidación.

La temperatura a la que se deberá conducir la reacción será gobernada por el catalizador específico empleado en el hecho de que una temperatura útil es aquella en la que el catalizador generador de radicales libres se descompone o proporciona radicales libres a una velocidad moderadamente uniforme a lo largo del curso de la reacción. Por ejemplo, cuando el catalizador generador de radicales libres es la radiación actínica, particularmente la luz ultravioleta, es suficiente la temperatura ambiente. Cuando el catalizador es alfa, alfa'-azobisisobutironitrilo, es suficiente una temperatura de aproximadamente 70°C, obtenida convenientemente conduciendo la reacción en n-hexano a reflujo. Por otra parte, cuando el catalizador generador de radicales libres es un peróxido de dialcoholo, se desearán temperaturas de 110-150°C con el fin de descomponer suavemente el peróxido. La ciclización se puede llevar a cabo a cualquier temperatura muy próxima del punto de descomposición rápida de cualesquiera de los catalizadores utilizados. El límite de temperatura inferior es aquel en que la condensación resulta impracticablemente lenta. Se pueden utilizar temperaturas de -10°C a 200°C, estando el margen preferido entre 15°C y 175°C. La reacción se llevará a cabo usualmente justo por encima de la presión atmosférica, aunque se pueden utilizar presiones superiores o inferiores, dándose una debida consideración



a las propiedades físicas de los reaccionantes, por ejemplo volatilidad y similares, tal como se ha mencionado anteriormente.

5 Solo un compuesto que contiene un anillo que contiene fósforo, sustituido en los carbonos del anillo de 7 miembros (a saber 10,11-dihidro-5H-5-fenil-dibenzo [b,f]fosfepina o 1-fenil-1-fosfa-2,3,6,7-dibenzo-2,6-cicloheptadieno) ha sido descrito en la bibliografía (F.G. Mann y otros, J. Chem. Soc. 1.953, 1.130).

10 Las nuevas fosfinas terciarias heterocíclicas preparadas tal como se describe anteriormente son líquidos incoloros, y particularmente las que contienen menos de 20 átomos de carbono, son bastante fétidas o de mal olor. Las de punto de ebullición más alto, por ejemplo  
15 las que contienen más de 20 átomos de carbono, tienen menos olor y tienden a cristalizar al reposar para producir materiales céreos que funden en el margen de aproximadamente 40-60°C. Son también relativamente estables a la oxidación al reposar.

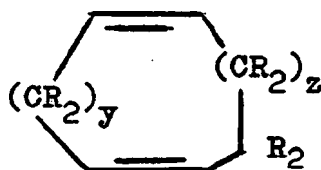
20 Un método preferido para la preparación de nuevas fosfinas secundarias y terciarias heterocíclicas bicíclicas consiste en hacer reaccionar determinadas fosfinas con compuestos diolefínicos cíclicos apropiados en presencia de un catalizador generador de radicales libres y en  
25 la ausencia de cantidades sustanciales de oxígeno. En un método preferido de una sola operación, los antedichos compuestos bicíclicos son producidos haciendo reaccionar un hidrocarburo cíclico que contiene 2 anillos con dobles enlaces no conjugados y no-homoconjugativos, con fosfina  
30 (P.H<sub>3</sub>) o fosfinas monosustituídas, es decir primarias, en



presencia de un catalizador generador de radicales libres y en ausencia de cantidades sustanciales de oxígeno. El método es apropiado en particular para la preparación de nuevas fosfinas terciarias heterocíclicas bicíclicas.

5 Hidrocarburos cíclicos recomentados son los die  
nos cíclicos en los que los dobles enlaces no solamente  
son dobles enlaces aislados, es decir no conjugados, sino  
son también enlaces no-homoconjugativos, es decir siste-  
mas no conjugados que no se comportan como sistemas conju-  
10 gados. Una clase particularmente útil de hidrocarburos cí-  
clicos es la representada por la fórmula:

15



20

25

30

en que  $y$  y  $z$  representa números positivos cuya suma es de 2 a 3 y cada uno tiene un valor mínimo de 1, y  $R$  puede ser hidrógeno o un grupo alcohilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono tal que no estén presentes más de 2 grupos alcohilo al mismo tiempo y tal que estos grupos alcohilo estén unidos a átomos de carbono diferentes del anillo. Ejemplos representativos de estos dienos cíclicos incluyen 1,5-ciclooctadieno, 3,7-dimetil-1,5-ciclooctadie-  
no, 3,8-dimetil-1,5-ciclooctadieno, 1,4-cicloheptadieno, 6-metil-1,4-cicloheptadieno, y similares. Se prefieren el 1,5-ciclooctadieno y el 3,7-dimetil-1,5-ciclooctadieno. No se prefieren reaccionantes de partida de compuestos de mayor anillo a causa de que la reacción de ciclización



trabaja más favorablemente cuando los anillos bicíclicos formados son anillos de 5, 6 y 7 miembros. Se ha de sobreentender que no son utilizables o son inoperantes los dienos conjugados cíclicos y los dienos homoconjugativos no conjugados cíclicos. Ejemplos de tales dienos conjugados incluyen 1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno, 1,3-ciclooctadieno, y similares. Dienos homoconjugativos no conjugados cíclicos incluyen 1,4-ciclohexadieno, biciclo [2.2.1]hepta-2,5-dieno (un 1,4-ciclohexadieno puenteado) y similares. Dichos reaccionantes no producen la nueva reacción de ciclización sino que reaccionan con un átomo de hidrógeno del reaccionante de fosfina primaria en una adición 1,4 convencional conocida en la técnica anterior para producir una fosfina secundaria, es decir disustituida, resultante.

La fosfina a utilizar es fosfina ( $\text{PH}_3$ ) propiamente dicha, o una fosfina monosustituída, es decir fosfina orgánica primaria, que contiene un grupo hidrocarbilo. Grupos hidrocarbilo representativos han sido mencionados anteriormente y contienen preferiblemente de 1 a 36 átomos de carbono, y en particular de 4 a 30 átomos de carbono.

La reacción de ciclización se puede llevar a cabo apropiadamente de la misma manera que se describe anteriormente para la preparación de fosfinas terciarias heterocíclicas de 6 y 7 miembros.

Un método alternativo por el que se pueden producir las nuevas fosfinas terciarias heterocíclicas bicíclicas, es un procedimiento de dos operaciones. En la primera operación, los dienos cíclicos anteriormente descritos en la presencia de un catalizador generador de radica



les libres y en la ausencia de cantidades sustanciales de oxígeno, son sometidos al proceso de ciclización con fosfina ( $\text{PH}_3$ ) para producir la antedicha nueva fosfina secundaria heterocíclica bicíclica. Opcionalmente sin nuevo aislamiento, la fosfina secundaria es hecha reaccionar en la presencia de un catalizador generador de radicales libres con un compuesto cíclico o no cíclico que contiene al menos un enlace etilénicamente insaturado, es decir una olefina o diolefina (cíclica), para producir la fosfina terciaria. Por ejemplo, la fosfina ( $\text{PH}_3$ ) y 1,5-ciclooctadieno pueden ser ciclizados para dar la correspondiente fosfina secundaria bicíclica; entonces se pueden añadir cicloocteno o ciclododeceno o incluso ciclooctadieno adicional como reaccionante etilénicamente insaturado para producir en la segunda reacción una fosfina terciaria bicíclica cíclicamente sustituida. Fosfina ( $\text{PH}_3$ ) preparada por diversos métodos, por ejemplo la preparada por métodos químicos o electroquímicos, y en diferentes grados de pureza, puede ser utilizada en este método alternativo. Dicha sucesión de reacciones tal como la descrita anteriormente se presta por sí misma muy bien a un tratamiento comercial y es económicamente factible y atractiva. Una ventaja adicional es la eliminación de la difícil preparación de fosfina monosustituida (primaria), particularmente en el caso de alcohilfosfinas de cadena larga tales como eicosilfosfina y similares.

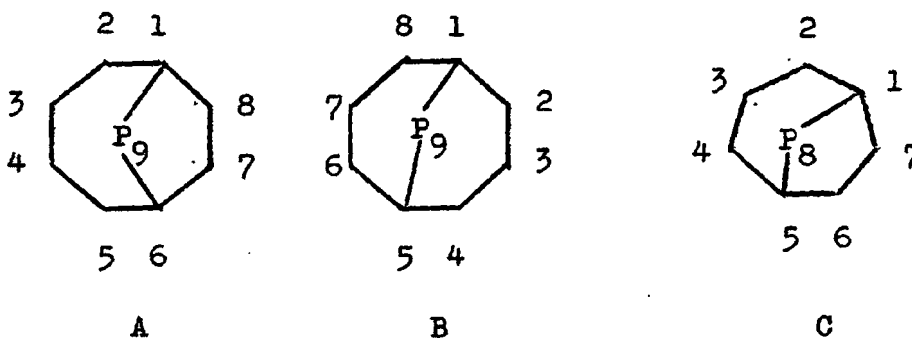
Resultará evidente a partir de la precedente discusión que se pueden producir una variedad de monofosf**a** bicicloalcanos sustituidos y no sustituidos. En la nomenclatura de dichos compuestos, así como de los reaccionan-

324776



tes empleados para la producción de los mismos, se ha empleado la numeración convencional de los sistemas de anillo, tal como está ilustrado más aún por las siguientes fórmulas:

5



10

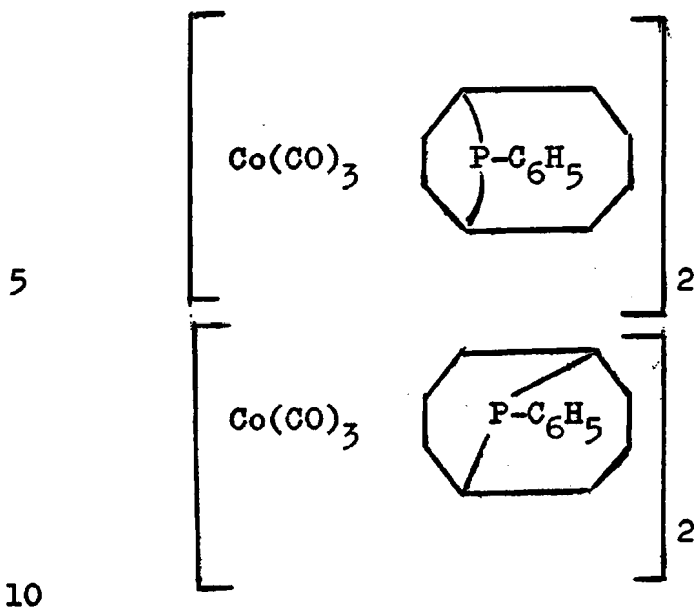
Productos característicos numerados de acuerdo con este sistema incluyen 9-fosfabiciclono-nano que en que el anillo más pequeño que contiene P contiene al menos 5 átomos de carbono; 9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; 9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano; 9-hidrocarbilo-9-fosfabiciclono-nano en que el anillo más pequeño que contiene P contiene al menos 5 átomos de carbono; 9-hidrocarbilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; 9-arilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano tal como 9-fenilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; (di)alcoholo-9-arilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano, tal como 3,7-dimetilo-9-fenilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano y 3,8-dimetilo-9-fenilo-9-fosfobiciclo[4.2.1]nonano; 9-alcoholo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; tal como 9-octadecilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; 9-hexilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano, 9-eicosilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano, y 9-triacontilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; 9-cicloalcoholo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano, tal como 9-ciclohexilo-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano; 9-hidrocarbilo-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano; 9-arilo-9-fos-

30



fabiciclo[3.3.1]nonano tal como 9-fenil-9-fosfabiciclo  
 [3.3.1]nonano; 9-alcohol-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano,  
 tal como 9-hexil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano y 9-eico-  
 sil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano; (di)alcohol-9-aril-9-  
 5 fosfabiciclo[3.3.1]nonano, tal como 3,7-dimetil-9-fenil  
 -9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano y 3,8-dimetil-9-fenil-9-fos-  
 fabiciclo[3.3.1]nonano; 9-cicloalcohol-9-fosfabiciclo  
 [3.3.1]nonano, tal como 9-ciclohexil-9-fosfabiciclo  
 [3.3.1]nonano; 8-fosfabiciclo[3.2.1]octano; 8-hidro-  
 10 carbil-8-fosfabiciclo[3.2.1]octano; 8-aril-8-fosfabici-  
 clo[3.2.1]octano, tal como 8-fenil-8-fosfabiciclo[3.2.1]  
 octano; alcohol-8-aril-8-fosfabiciclo[3.2.1]octano, tal  
 como 6-metil-8-fenil-8-fosfabiciclo[3.2.1]octano; 8-al-  
 cohil-8-fosfabiciclo[3.2.1]octano, tal como 8-butil-8-  
 15 fosfabiciclo[3.2.1]octano, 8-eicosil-8-fosfabiciclo  
 [3.2.1]octano, 8-triacontil-8-fosfabiciclo[3.2.1]oc-  
 tano y 8-octadecil-8-fosfabiciclo[3.2.1]octano; y simi-  
 les.

Se ha de sobreentender que los nuevos cataliza-  
 20 dores apropiados que son nuevos complejos entre cobalto,  
 monóxido de carbono y ligando de fosfina pueden ser de es-  
 tructura mono-mera o pueden estar compuestos de varias  
 unidades monómeras. Así, el nuevo complejo puede estar  
 presente como un dímero. Un catalizador particularmente  
 25 preferido comprende cobalto-tricarbonil-9-fenil-9-fosfabi-  
 ciclo[4.2.1]-nonano, que se supone es dímero



y una mezcla del mismo con

Los nuevos catalizadores pueden ser preparados por una diversidad de métodos. Un método conveniente consiste en combinar una sal de cobalto, orgánica o inorgánica, con el ligando de fosfina deseado en fase líquida. Sales de cobalto apropiadas comprenden por ejemplo, carboxi-

15

latos de cobalto tales como acetatos, octanatos, etc., así como sales de cobalto de ácidos minerales tales como cloruros, fluoruros, sulfatos, sulfonatos etc. Se recomiendan también mezclas de estas sales de cobalto. Se prefiere,

20

sin embargo, que cuando se usan mezclas, al menos un componente de la mezcla sea un alcanato de cobalto de 6 a 12 átomos de carbono. El estado de valencia del cobalto puede ser reducido entonces y el complejo que contiene cobalto puede ser formado calentando la solución en una atmósfera de hidrógeno y monóxido de carbono. La reducción

25

se puede llevar a cabo apropiadamente antes de la utilización de los catalizadores o se puede llevar a cabo simultáneamente con el proceso de hidroformilación en la zona de hidroformilación. De acuerdo con otra realización apropiada, los nuevos catalizadores se preparan a partir de

30



un complejo con monóxido de carbono de cobalto. Por ejemplo, es posible partir de dicobalto octacarbonilo y, calentando esta sustancia con un ligando de fosfina apropiado de una de las clases antes descritas, reemplazar una o más de las moléculas de monóxido de carbono, produciendo así el catalizador deseado. Cuando este último método se ejecuta en un disolvente hidrocarbonado, el complejo puede ser precipitado en forma cristalina enfriando la solución caliente de hidrocarburo. Análisis de rayos X del sólido cristalino aislado muestran que la forma cristalina del complejo es un dímero con un grupo lineal P-Co-Co-P en la molécula. Este método es muy conveniente para regular el número de moléculas de monóxido de carbono y de moléculas de ligando de fosfina en el catalizador. Así, aumentando la proporción de ligando de fosfina añadido al dicobalto octacarbonilo, se reemplazan más moléculas de monóxido de carbono.

De acuerdo con el invento, compuestos olefínicos son hidroformilados para obtener productos de reacción en que predomina los alcoholes primarios, por puesta en contacto íntimo del compuesto olefínico en fase líquida con monóxido de carbono e hidrógeno en la presencia de los catalizadores antes definidos.

Una particular ventaja del procedimiento del invento reside en la estabilidad del catalizador y en su alta actividad durante largos períodos de tiempo a muy bajas presiones. Consecuentemente, la hidroformilación de acuerdo con el presente invento se puede llevar a cabo a presiones bien por debajo de las 68 atmósferas hasta tan bajas como 1 atmósfera o menos. Bajo condiciones compara-



bles, los catalizadores conocidos tales como dicobalto o o  
tacobonilo, se descomponen frecuentemente y resultan  
inactivos. El invento sin embargo, no está limitado en su  
aplicabilidad a las bajas presiones y se pueden emplear  
5 presiones dentro del amplio margen desde la presión atmo-  
sférica hasta 136 atmósferas y superiores, por ejemplo has-  
ta de 340 atmósferas. La presión específica utilizada pre-  
feriblemente será gobernada en cierta extensión por la  
carga específica y el catalizador empleado, así como con  
10 las exigencias de equipo. En general, se prefieren presio-  
nes dentro del margen de 20,4 a 102 atmósferas y particu-  
larmente en el margen de 27,2 a 81,6 atmósferas. La esta-  
bilidad singular de los catalizadores del presente inven-  
to a las más bajas presiones hacen particularmente venta-  
15 josa la utilización de presiones por debajo de 102 atmós-  
feras.

Las temperaturas empleadas oscilarán generalmen-  
te entre 100°C y 300°C y preferiblemente entre 125 y 210°C,  
siendo generalmente satisfactoria una temperatura entre  
20 150 y 200°C. Se pueden utilizar sin embargo, temperaturas  
algo superiores o inferiores.

La proporción de catalizador a la olefina a hi-  
droformilar no es generalmente crítica y puede variar am-  
pliamente. Puede ser hecha variar para lograr una mezcla  
25 de reacción sustancialmente homogénea. Por ésto no se re-  
quieren disolventes. Sin embargo puede darse la utiliza-  
ción de disolventes que son inertes, o que no interfieren  
en ningún grado sustancial con la reacción deseada de hi-  
droformilación bajo las condiciones empleadas. Se pueden  
30 utilizar por ejemplo hidrocarburos líquidos saturados,



por ejemplo, como disolvente en el procedimiento, así como alcoholes, éteres, acetonitrilo, sulfolano y similares. Proporciones molares de catalizador a olefina en la zona de reacción en cualquier instante dado entre 1:1.000 y 10:1 resultan ser satisfactorias; se pueden utilizar sin embargo proporciones superiores o inferiores de catalizador a olefina pero en general esta proporción será menor de 1:1.

La proporción de hidrógeno a monóxido de carbono cargado puede variar también ampliamente. En general se emplea una proporción molar de hidrógeno a monóxido de carbono de al menos 1:1. Proporciones apropiadas de hidrógeno a monóxido de carbono comprenden las de dentro del margen de 1:1 a 10:1. Se pueden emplear sin embargo proporciones superiores o inferiores. La proporción de hidrógeno a monóxido de carbono preferiblemente empleada será gobernada en cierta extensión por la naturaleza del producto de reacción deseado. Si se seleccionan condiciones que den principalmente como resultado un producto de aldohido, solamente 1 mol de hidrógeno por mol de monóxido de carbono entra en reacción con la olefina. Cuando el alcohol primario es el producto preferido, tal como en el presente invento, 2 moles de hidrógeno y 1 mol de monóxido de carbono reaccionan con 1 mol de olefina. La utilización de proporciones de hidrógeno a monóxido de carbono que son algo superiores a las definidas por estos valores estequiométricos se prefieren generalmente.

Una ventaja señalada del presente invento tal como se indica anteriormente y evidenciada además por los siguientes ejemplos es la capacidad de efectuar la hidro-



formilación directa en una sola etapa de las olefinas para obtener una mezcla de reacción en la que los alcoholes primarios predominan sobre los aldehídos y los hidrocarburos saturados de subproducto. Los alcoholes obtenidos de las olefinas de partida son además generalmente de forma principal los isómeros de cadena recta o normales. Por selección de las condiciones de reacción dentro del margen antes definido, es posible ahora obtener una parte predominante del producto en la forma del compuesto normal o de cadena recta en vez de en forma de sus varios isómeros de cadena ramificada. Generalmente, el alcohol es el producto final deseado y los catalizadores aquí definidos producirán este producto bajo un margen de condiciones relativamente amplio. Sin embargo, variando las condiciones de trabajo dentro del margen aquí descrito, se puede variar algo la proporción de producto de aldehído a producto de alcohol. El ajuste de estas variables permite también algún control sobre el isómero particular que se producirá.

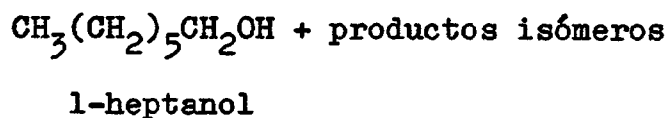
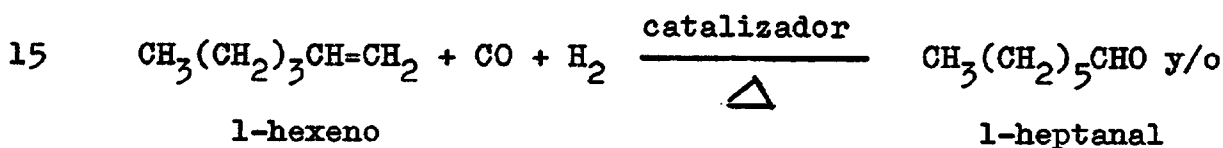
El procedimiento de este invento es generalmente aplicable a la hidroformilación de cualquier compuesto alifático o cicloalifático que tenga al menos una insaturación alifática carbono-carbono, especialmente un enlace carbono-carbono etilénico. Así, se aplica a la hidroformilación de olefinas que tienen, por ejemplo, de 2 a 19 átomos de carbono para obtener mezclas de reacción en que predominan los aldehídos y alcanoles alifáticos que tienen un átomo de carbono más que la olefina de partida. El invento se utiliza con ventaja en la hidroformilación de enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados en hidro

carburos. Monoolefinas tales como etileno, propileno, butileno, ciclohexeno, 1-octeno, dodeceno, 1-octadeceno y dihidronaftaleno son unos pocos ejemplos de hidrocarburos apropiados. Hidrocarburos apropiados incluyen compuestos de cadena recta y ramificada así como cíclicos, que tienen uno o más de estas posiciones olefínicas o etilénicas. Estas posiciones pueden ser conjugadas, tal como en 1,3-butadieno, o no conjugadas, tal como en 1,5-hexadieno y 1,5-biciclo[2.2.1]heptadieno. En el caso de poliolefinas, es posible hidroformilar solo una de las posiciones olefínicas o varias o todas estas posiciones. Los enlaces olefínicos carbono-carbono insaturados pueden estar entre átomos de carbono terminales y sus átomos adyacentes tales como en 1-penteno, o entre átomos de carbono de cadena interna, tal como en 4-octeno.

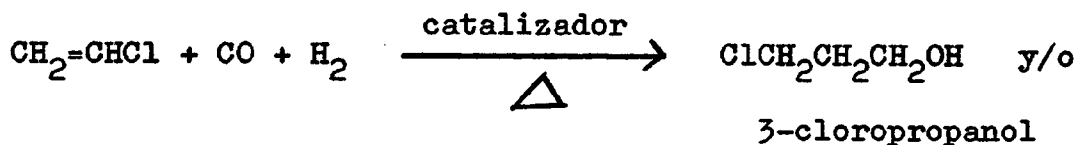
Fracciones de hidrocarburos olefínicos, tales como por ejemplo fracciones olefínicas polímeras, fracciones de cera craqueadas, y similares que contienen proporciones sustanciales de olefinas internas son fácilmente hidroformiladas a fracciones de productos hidroformilados que comprenden mezclas de aldehídos y alcoholes terminales que tienen un átomo de carbono más las olefinas en la carga y en que estos alcoholes primarios son el producto de reacción predominante. Dichas alimentaciones apropiadas que consisten en fracciones de hidrocarburos olefínicos, incluyen por ejemplo, fracciones olefínicas  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$  y superiores así como fracciones de hidrocarburos olefínicos de márgenes de punto de ebullición más extensos tales como fracciones de hidrocarburos olefínicos  $C_{7-9}$ ,  $C_{10-13}$ ,  $C_{14-17}$  y similares.



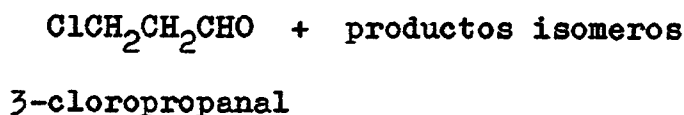
El procedimiento y los nuevos catalizadores de acuerdo con el invento pueden ser utilizados también para hidroformilar enlaces carbono-carbono etilénicos de no-hidrocarburos. Así, es posible hidroformilar alcoholes, aldehidos y ácidos olefinicamente insaturados para obtener alcoholes, aldehidos, y ácidos correspondientes que contienen un grupo aldehido o hidroxilo en uno de los átomos de carbono anteriormente comprendidos en el enlace olefínico del material de partida; los aldehidos insaturados producen principalmente dioles. Los siguientes son unos pocos ejemplos específicos de diferentes tipos de compuestos olefínicos que pueden ser hidroformilados de acuerdo con el invento y los productos obtenidos con ellos.



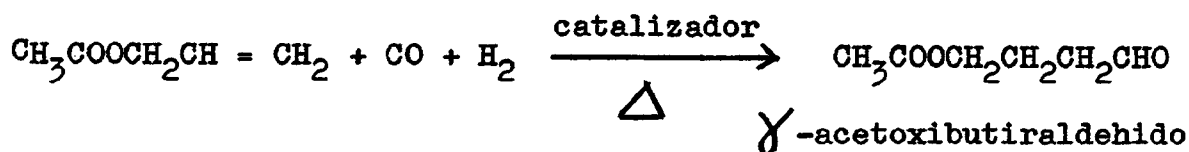
20



25

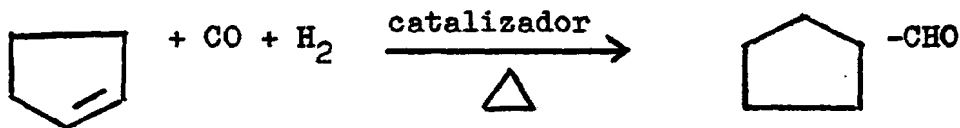


30



y/o  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  + productos isomeros

$\Delta$ -acetoxibutanol

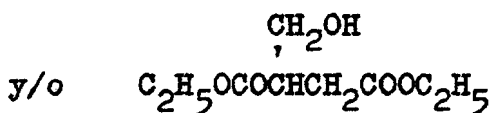
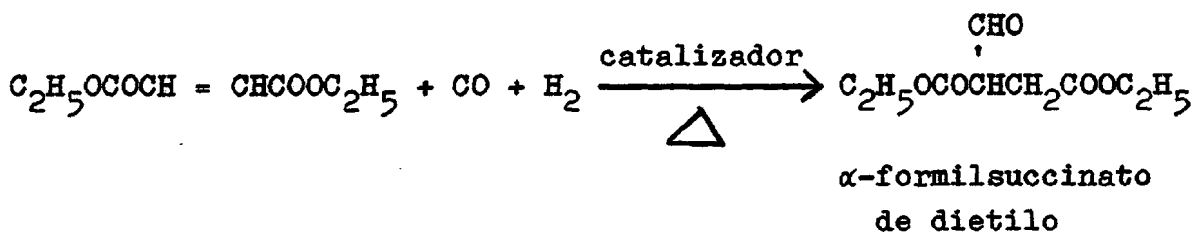


ciclopenteno

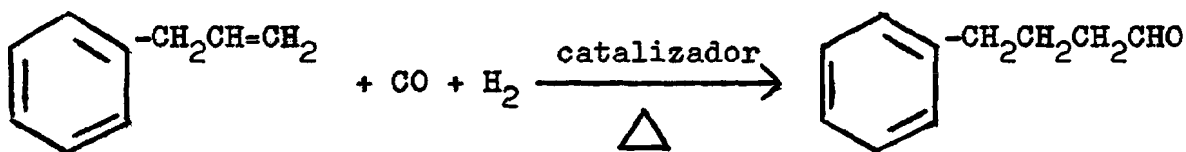
formilciclopentano



ciclopentilcarbinol

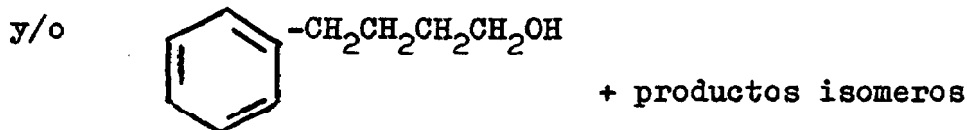


$\alpha$ -metilolsuccinato de dietilo



alil benceno

$\gamma$ -fenilbutiraldehido



5

$\Delta$  -fenilbutanol

10

La carga olefínica puede comprender dos o más de las olefinas apropiadas antes definidas. Fracciones de hidrocarburos olefínicos son hidroformiladas bajo las con diciones antes definidas para obtener mezclas de aldehidos y alcoholes en las que predominan los alcoholes.

15

Las mezclas de reacción contenidas pueden ser sometidas a medios apropiados de separación de catalizador y productos que comprenden una o más operaciones tales co mo por ejemplo estratificación, extracción con disolvente, destilación, fraccionamiento, adsorción, etc. El cata lizador, o los componentes del mismo, así como la carga no convertida, pueden ser devueltos al ciclo en parte o

20

#### Ejemplos I-VI.

25

En la tabla I están tabuladas algunas condiciones y resultados de reacción concernientes a la preparación de fosfinas heterocíclicas de 6 y 7 miembros.

#### Ejemplo VII:

30

Un frasco Morton de 1 litro equipado con agitador, condensador, termómetro, y embudo de goteo fue carga do con 225 g (0,81 moles) de eicosilfosfina y 90 g (0,82



moles) de bimetalilo. El frasco fue previamente purgado con nitrógeno y se mantuvo una cubierta de nitrógeno. Los reaccionantes fueron calentados a 135°C por medio de un baño de aceite. Se retiró una muestra y se registró su as  
5 pecto infrarrojo. Una solución de 6 g (0,041 moles) de peróxido de di(butilo) terciario) en 25 ml. de n-decano se añadió gota a gota durante un período de 45 minutos, manteniéndose la temperatura a 135-145°C. Inicialmente, la reacción era exotérmica y se controló la temperatura disminuyendo temporalmente el baño de aceite. Después que se  
10 completó la adición de peróxido la mezcla fue mantenida a 150°C durante 1-3/4 horas y entonces se retiró una muestra. El espectro infrarrojo mostró que las bandas olefínicas a 6,1 y 5,65  $\mu$  habían desaparecido aunque la absorción de -PH a 4,45  $\mu$  era todavía bastante pronunciada. El calenta  
15 miento a 150°C durante una hora adicional no dio como resultado un cambio significativo en la absorción de -PH. La mezcla de reacción fue destilada entonces para dar 26 g. de eicosilfosfina, p. de eb. 161-170°C a 0,5 mm, y  
20 249,5 g. de 1-eicosil-3,6-dimetilfosfeano, p. de eb. 226-236°C a 0,3-0,5 mm. El 1-eicosil-3,6-dimetilfosfeano cristalizó, fundiendo a 47-48°C, y fue identificado además por análisis elemental.

Análisis:

25 Calculado para  $C_{28}H_{57}P$ : C 79,2; H 13,5; P 7,3;  
Basicidad: 0,24 eq/100 g.  
Encontrado: C 79,7; H 13,8; P 7,3;  
Basicidad: 0,22 eq/100 g.



Ejemplo VIII:

Un frasco reactor de 500 ml. equipado con agitador, termómetro, condensador de reflujo, embudo de goteo y entrada de nitrógeno fue cargado con 81 g. (0,75 moles) de 1,5-ciclooctadieno redestilado y 83 g. (0,75 moles) de fenil fosfina. Se mantuvo en todo tiempo una cubierta de nitrógeno. Entonces se retiró una muestra y se registró su espectro infrarrojo. La temperatura de la mezcla de reacción fue aumentada a 135°C por medio de un baño de aceite, y se añadió una solución de 2,8 g. (0,019 moles) de peróxido de di(dibutilo terciario) en 10 ml. de n-decano a una velocidad apropiada para mantener la temperatura a 135-145°C. Se controló la reacción exotérmica disminuyendo el baño de aceite en lo necesario; la adición requirió 50 minutos. La mezcla fue mantenida entonces a 150°C durante una hora. Se añadió entonces rápidamente otra porción de peróxido de di(butilo terciario), igual a la anterior, y se mantuvo la mezcla a 150°C durante una hora adicional. El espectro infrarrojo indicó que las bandas olefínicas a 6,1 y 4,4  $\mu$  habían desaparecido. La mezcla de reacción fue destilada entonces a través de una columna Vigreux de 150 mm. para dar 138 g. (84%) de una mezcla de 9-fenil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano y 9-fenil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano p. de eb. 134-135°C a 0,3 mm.



324776

324776

TABLA I

Material de partida	Disolvente etc.	Otros datos experimentales	Conversión	Producto	Rendimiento	Condiciones aplicadas en el aislamiento del producto	Análisis del producto
Fenil-fosfina 7,0 g (0,064 mol) 1,4-pentadieno 4,3 g (0,072 mol)	Pentano desaireado 75 ml	Frasco de polimerización de vidrio pyrex. Cubierto con N <sub>2</sub> . 7 días en situación soleada a la temperatura ambiente		1-fenil-fosforinano	4,2 g (39%)	Destilación a 0,5 - 1 mm p. de eb. 75-85°C	Por medio de yoduro metílico cristallino (p. de f. 172-173°C) Calc. para C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> PI: C 45,0; H 5,7; I 39,6 Encontrado: C 44,9; H 5,8; I 39,1
Fenil-fosfina 22 g (0,2 mol) 3,3-dimetil-1,4-pentadieno 19 g (0,2 mol)	Pentano desaireado 250 ml	Frasco de polimerización de vidrio pyrex. 2 semanas a la luz del sol	42%	4,4-dime-til-1-fenilfosforinano	17,2 g (94%)	Destilación a 1 mm p. de eb. 105-107°C; todavía residuo de 2,5 g.	Calculado para C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> P: C 75,7; H 9,3; P 15,0 Encontrado: C 74,9; H 9,2; P 14,6; por medio de yoduro metílico que funde a 195-196°C. Calc. para C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> PI: C 48,3; H 6,4; P 8,9; I 36,4 Encontrado: C 48,3; H 6,3; P 8,4; I 36,2
Fenil-fosfina 22 g (0,2 mol) bimetalilo 22 g (0,2 mol)	Pentano desgasificado 700 ml.	Frasco de 1 litro bajo N <sub>2</sub> , agitado 19 h., irradiado con lámpara de mercurio (GEH 100 A4), cubierta de vidrio retirada colocada en la boca central del frasco	38%	3,6-dime-til-fosfeano	16,6 g (90%)	Destilación a 8 mm p. de eb. 160-162°C todavía residuo 4,2 g.	Calc. para C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> P: C 76,3; H 9,6; basicidad 0,45 eq/100 g. Encontrado: C 76,1; H 9,6; basicidad 0,45 eq/100 g Estructura confirmada por espectrografia NMR
Fenil-fosfina 11 g (0,1 mol) bimetalilo 11 g (0,1 mol)	n-hexano 150 ml azobisisobutiro-nitrilo 1,64 g.	48h. de reflujo bajo cubierta de N <sub>2</sub> después de 24 h. se añadió la segunda mitad de azoisobutiro nitrilo	57%	3,6-dime-til-1-fenilfosfeano	12,5 g (83%)	Disolvente separado por destilación en vacío a 1,5 ml; p. de eb. 120-130°C todavía colas 3,7 g.	
Fenil-fosfina 11 g (0,1 mol) Bialilo 8 g (0,1 mol)	Pentano 55 ml.	Frasco de polimerización de vidrio pyrex. 11 días a la luz del sol	90%	1-fenilfosfeano	4,8 g (35%)	Destilación a 0,2 mm. p. de eb. 88-92°C 2,0 g. de fracción desconocida p. de eb. 195-215°C a 0,2 mm. todavía de residuo	Por medio de yoduro metílico p. de f. 131-132°C Calc. para C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> PI: C 46,7; H 6,0; P 9,3; I 38,0 Encontrado: C 46,7; H 6,1; P 9,5; I 37,5

324776

324776

TABLA I (Continuación)

Materiales de partida	Disolvente etc	Otros datos experimentales	Conversión	Producto	Rendimiento	Condiciones aplicadas en el aislamiento del producto	Análisis del producto
Octadecilfosfina 22 g. (0,1 mol) bimetallio 11 g. (0,1 mol)	hexano desgasificado	Agitado e irradiado durante 7 días a 20°C con lámpara de mercurio en manguito de cuarzo enfriado con agua		3,6-dimetil 1-oc tadecilfosfeno	20 g.	Destilación a 0,9 mm. p. de eb. 223-225°C. Todavía residuo de 11,3 g. 5,2 g. de octadecil fosfina no reaccionada p. de eb. 125-135°C a 0,9 mm.	Calc, para C <sub>26</sub> H <sub>53</sub> P: C 78,7; H 13,5. Encontrado: C 78,4; H 13,4



Todavía el residuo ascendía a 15,3 g.

Análisis: Calculado para  $C_{14}H_{19}P$ : basicidad 0,46 eq/100 g.

Encontrado: basicidad 0,43 eq/100 g.

5 El análisis cromatográfico con gas (columna de caucho de silicona de 150 mm, 225°C) demostró la presencia de dos isómeros eluidos muy próximamente en la proporción de 1,99:1. Al reposar durante varios días a la temperatura ambiente este material cristalizó parcialmente.

10 Los cristales fueron separados de las aguas madres por filtración en una atmósfera de nitrógeno. Dos sublimaciones (a 0,5 mm) desde un baño de aceite a 70°C proporcionaron 9-fenil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano, analíticamente puro p. de f. 85,5-86,5°C, eluyendo el isómero más tarde en el análisis cromatográfico en gas.

15 Análisis: Calculado para:  $C_{14}H_{19}P$ : C 77,0; H 8,8; P 14,2;

Encontrado: C 76,9; H 8,9; P 14,5.

20 El análisis cromatográfico en gas de las aguas madres mostró que la proporción de isómero que eluye primeramente, es decir 9-fenil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano, al que eluye después aumentó a 3,66:1. La asignación estructural de los isómeros está basada sobre datos espectrales de masa.

#### Ejemplo IX - XI

25 La preparación de fosfinas heterocíclicas bicíclicas está ilustrada aun más por los experimentos, los resultados de los cuales están recogidos en la tabla II.

#### Ejemplo XII.

30 Un frasco Morton de 500 ml equipado con agita-



- dor, termómetro condensador y embudo de goteo fue purgado con nitrógeno y cargado con 157 g (0,5 mol) de eicosilfosfina y 54 g (0,5 mol) de 1,5-ciclooctadieno redestilado. Se mantuvo una cubierta de nitrógeno y los reaccionantes fueron puestos a 135°C por inmersión en un baño de aceite. Se retiró una muestra y se registró su espectro infrarrojo. Entonces se añadió gota a gota durante un período de una hora una solución de 4 gramos (0,025 mol) de peróxido de di-(butilo terciario) en 15 ml de n-decano. La reacción era exotérmica y la temperatura fue mantenida a 135-145°C disminuyendo temporalmente el baño de aceite. Después de la adición del catalizador, la mezcla fue calentada durante una hora a 150°C. La banda olefínica a 6,05  $\mu$  había desaparecido entonces. Un calentamiento durante una hora adicional no tenía efecto sobre la absorción residual -PH. Una destilación de Claisen de la mezcla de reacción utilizando vapor de agua en la camisa del condensador dio 20 g de eicosil fosfina no reaccionada, p. de eb. 164-210°C a 0,8 mm, y 155 g de una mezcla de 9-eicosil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano y 9-eicosil-9-fosfabiciclo [3.3.1]nonano p. de eb. 230-238°C a 0,3 mm (p. de f. 38-39°C). El residuo de cabezas pesó 22 gramos, representando 87% de conversión de los reaccionantes en el producto deseado con un rendimiento de 84%.
- Análisis: Calculado para  $C_{28}H_{55}P$ : C 79,6; H 13,1; P 7,3;  
 Basicidad 0,24 eq/100 g.  
 Encontrado : C 79,8; H 13,2; P 7,3;  
 Basicidad 0,23 eq/100 g.

324776

324776

TABLA II

Material <sub>es</sub> de partida	Disolvente etc.	Otros datos experimentales	Conve <sub>rsi</sub> ón	Producto	Rendimien <sub>to</sub>	Condiciones aplica <sub>das</sub> en el aisla <sub>mi</sub> ento del produc <sub>to</sub>	Análisis del producto
Fenil-fosfina 22 g. (0,2 mol) 1,5-ciclooctano 22 g. (0,2 mol)	Hexano de- sairado 150 ml	Irradiado 8 días con lámpa- ra de mercurio a 50 mm. (re- tirada cubierta de vidrio)	71%	9-fenil- 9-fosfa- biciclo- nonanos	31,4 g. (94%)	Disolvente separado destilación a tra- vés Vigreux 150 mm p. de eb. 123-127°C todavía residuo 2,4 g.	Mostrado por cromatografía en gas que proporción $\frac{4.2.17}{3.3.17}$ -nonano era 1,91:1 por medio yoduro etílico p. de f. 277-278°C (dec) Calc. para $C_{16}H_{24}PI$ : C 51,4; H 6,5; P 8,3 I 33,9 Encontrado: C 51,5; H 6,5; P 8,5; I 34,0
Fenil-fosfina 22 g. (0,2 mol) 1,5-cicloocta diene 22 g. (0,2 mol)	Hexano de- gasificado 150 ml.	Irradiado 64 h. con radia- ción gamma de manantial Co 60 a la temp. ambiente dosis 1 mrad/h.	68%	9-fenil 9-fosfa- biciclo- nonanos	27,8 g. (95%)	Destilación a tra- vés Vigreux 150 mm. p. de eb. 126-132°C a 0,3-0,4 mm toda- vía residuo 2,0 g.	
9-fosfabiciclo nonanos 27,4 g. (0,19 mol) 1-hexeno 84 g. (1,0 mol)	Azobisiso- butironitri- lo 1,65 g. (0,01 mol)	Calentado 29 h. bajo reflu- jo en atmósfera de $N_2$		9-hexil-9 fosfabi- cilo $\frac{4.2.17}{3.3.17}$ nonano y 9-hexil-9 fosfabi- cilo $\frac{3.3.17}{3.3.17}$ nonano	30 g. (69%)	Exceso hexeno sepa- rado destilación a través Vigreux 150 mm. p. de eb. 122-125°C a 0,5 mm todavía residuo 5,9 g.	Calc. para $C_{14}H_{27}P$ : C 74,3; H 12,0; basicidad 0,44 eq/100g. Encontrado: C 74,5; H 12,0; basicidad 0,43 eq/100 g.

Ejemplo XIII.

Una mezcla de 162 g (1,5 moles) de 1,5-ciclooctadieno redestilado, 100 ml de pentano desaireado, y 12,3 g (0,072 moles) de azo-bis-isobutiro-nitrilo fue cargada en un recipiente a presión de 700 ml. El recipiente fue cerrado, enfriado a  $-80^{\circ}\text{C}$  en un baño de hielo seco y fue evacuado. Se introdujo nitrógeno y se repitió el procedimiento dos veces más con el fin de separar oxígeno. Entonces se cargaron 52 g (1,5 moles) de fosfina en el recipiente evacuado por medio de un tubo-bomba de transferencia dosificada. El recipiente fue calentado entonces suavemente a  $75^{\circ}\text{C}$ , a cuya temperatura la presión era de  $19,25 \text{ Kg/cm}^2$  manométricos. Después de 20 minutos a  $75^{\circ}\text{C}$ , tuvo lugar un aumento exotérmico a  $85^{\circ}\text{C}$  acompañado de una caída de presión. Una hora después que hubo comenzado la reacción inicial, la presión permaneció fija a  $8,05 \text{ kg/cm}^2$  manométricos. Se continuó el calentamiento a  $75^{\circ}\text{C}$  durante un total de 12 horas. El recipiente fue nuevamente enfriado en hielo seco, evacuado y se introdujo nitrógeno. El contenido fue llevado entonces bajo una cubierta de nitrógeno a un frasco de destilación, siendo lavado el recipiente con pentano desgasificado. El disolvente fue separado por destilación bajo nitrógeno, llevándose la temperatura del reactor a  $90^{\circ}\text{C}$ . El producto bruto pesó 211 g. La sublimación desde un baño de aceite a  $100^{\circ}\text{C}$  y 0,3 mm dio 120 g (57%) de una mezcla de 9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano y 9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano, p. de f.  $117^{\circ}\text{C}$ .

Análisis: Calculado para  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{P}$ : C 67,6; H 10,6; P 21,8;

Encontrado : C 66,9; H 10,8; P 21,2.

El análisis cromatográfico en gas de este produc



to demostró la presencia de dos isómeros eluidos muy próximamente, 9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano y 9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano, en la proporción de 0,55:1.

Ejemplo XIV:

5

Catalizadores de cobalto con el cobalto en combinación compleja con monóxido de carbono y los ligandos de fosfina-terciaria abajo indicados fueron utilizados con 1-dodeceno como olefina. Los catalizadores fueron preparados "in situ", en el equipo que se describirá, a partir de octanoato de cobalto.

10

El reactor era un autoclave, agitado magnéticamente, de 300 ml de acero inoxidable, accionado a 1250 r.p.m. y conectado a un manantial de gas hidrógeno-monóxido de carbono previamente mezclado suministrado a cualquier presión constante deseada. Los componentes que forman el catalizador (por ejemplo fosfina terciaria y octanoato de cobalto) y la olefina, 1-dodeceno, fueron cargados en el reactor; el reactor fue cerrado, evacuado, y puesto a presión con gas  $H_2$ -CO hasta que fueron desplazados todos los gases extraños. El reactor fue calentado entonces bajo presión de  $H_2$ +CO suficiente de forma que la presión final a la temperatura de reacción era de aproximadamente  $70 \text{ kg/cm}^2$  manométricos. Después que se equilibró la temperatura, se registró la reducción de presión. Las condiciones de reacción y los resultados están tabulados en la tabla III.

15

20

25

30

El Ejemplo XV siguiente, que utiliza la tri-n-butilfosfina comercialmente disponible como el ligando de fósforo, fue tomado como un testigo comparativo. Una com-

324776

TABLA III HIDROFORMILACION DE 1-DODECANO

324776

Ejemplo	Ligando de fosfina	Cobalto % en peso	Proporción molar fosfina/ cobalto	Proporción molar H <sub>2</sub> /CO	Tempera- tura °C	Presión atm.	Tiempo requeri- do para conver- sión 50% min.	Conver- sión de 1-dode- ceno %	Conversión en hidro- carburo saturado %	Conversión en alcanos primarios %
XV	Tri-n-butilfosfina	0,2	2	2,1	198-202	68	36	99,1	20,4	70,2
XVI	1-fenilfosforinano	0,2	2	2,1	198,5-202,5	68	23	100	10,7	88,8
XVII	1-(2,4,4-trimetil-1-pentenoil)fosforinano	0,2	3	2,1	200,5-203	68	24	99,0	8,4	90,1
XVIII	1-eticosilfosforinano	0,2	3	2,1	200	81,6	28	98,5	8,9	87,5
XIX	2,2,6,6-tetrametil-1-fenilfosforinano	0,2	4	2,1	200	68	22	99,2	7,4	91,2
XX	2,2,6,6-tetrametil-1-octadecilfosforinano	0,2	2	2,1	198-200	81,6	38	100	10,3	89,1
XXI	1-Diisopropilamino-fosforinano	0,2	2	2,1	198-202	81,6	29	98,4	13,2	84,8
XXII	2,2,6,6-tetrametil-1-fenil-4-fosforinano	0,2	4	2,1	198-200	68	64	99,2	11,5	87,1
XXIII	4,4-dimetil-1-fenil-fosforinano	0,2	2	2,1	198-200	81,6	27	98,3	10,9	87,4





paración entre el Ejemplo XV y los Ejemplos XVI-XXIII muestra que la cantidad de subproducto de hidrocarburo saturado indeseable, formada cuando se utilizan como ligandos las fosfinas heterocíclicas de 6 miembros terciarias del invento, es menor en un factor de aproximadamente un tercio a dos tercios, con una media de aproximadamente un medio, que la formada cuando se utiliza tri-n-butilfosfina, a pesar del hecho de que la actividad hidrogenadora de los nuevos catalizadores de los Ejemplos XVI-XXII era suficiente para asegurar una hidrogenación esencialmente completa del aldehído intermedio.

Ejemplo XXIV (solo para comparación)

Se hidroformiló 1-dodeceno de la manera descrita en los anteriores Ejemplos por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar de  $H_2/CO$  de 2:1, a 198-203°C, una presión de 68 atmósferas, con un tiempo de contacto de 30 horas en la presencia de un catalizador consistente en trifenilfosfina-cobalto-carbonilo. Se obtuvo una conversión de 98,8% de la olefina con una selectividad en alcoholes  $C_{13}$  de 86,1%. De los alcoholes  $C_{13}$  obtenidos, el 52% era el n-tridecanol de cadena recta lineal, y el resto alcoholes de cadena ramificada.

Ejemplo XXV.

Similarmente se hidroformiló 1-dodeceno por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar de  $H_2/CO$  de 2:1, a 198-201°C, una presión de 68 atmósferas, con un tiempo de contacto de 3 horas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en 1-fenilfosfo

324776

28



rinano-cobalto-carbonilo. Se obtuvo una conversión de la olefina de 99,6%, con una selectividad en alcoholes  $C_{13}$  de 86,9%. De los alcoholes  $C_{13}$  obtenidos, el 77% era el n-tridecanol de cadena recta y lineal, siendo el resto al  
5 coholes de cadena ramificada.

Ejemplo XXVI.

Similarmente, se hidroformiló 1-dodeceno por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una pro-  
10 porción molar de  $H_2/CO$  de 2:1, a 200°C, una presión de 81,6 atmósferas, con un tiempo de contacto de 5 horas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en 1-eico-  
sil-fosforinano-cobalto-carbonilo. Se obtuvo una conver-  
15 sión de la olefina de 99,4%, con una selectividad en alco-  
holes  $C_{13}$  de 83,3%. De los alcoholes  $C_{13}$  obtenidos, el 80% era el n-tridecanol de cadena recta lineal, y el res-  
to alcoholes de cadena ramificada.

Se observa a partir de los precedentes resulta-  
dos que con trifenilfosfina como ligando de fósforo del  
20 catalizador, la predominancia del alcohol normal o de ca-  
dena recta lineal altamente deseable sobre los isómeros  
de cadena ramificada no es tan grande que con el nuevo ca-  
talizador en que los ligandos de fósforo son las fosfinas  
heterocíclicas de 6 miembros terciarias del invento.

25 Ejemplo XXVII-XXXI.

En la tabla IV se recogen resultados experimen-  
tales y condiciones de reacción que ilustran la hidrofor-  
milación de 1-dodeceno con catalizadores que contienen  
30 fosfina heterocíclica de 7 miembros.

324776

324776

28



TABLA IV HIDROFORMILACION DE 1-DODECANO

Ejemplo	Ligando de fosfina	Cobalto % en peso	Proporción molar fos- fina/cobal- to	Proporción molar H <sub>2</sub> /CO	Temperatura °C	Presión atm.	Tiempo re- querido pa- ra conver- sion 50% min.	Conversión de 1-dode- cano %	Conversión de	
									hidrocarburo saturado %	alcanoles primarios %
XXVII	1-Fenilfosfepano	0,2	2	2,1	198-200	81,6	24	100	13,1	66,0
XXVIII	3,6-dimetil-1-(1-metil- heptadecil)fosfepano	0,2	2	2,1	198-200	81,6	33	97,8	15,0	82,6
XXIX	1-eicosil-3,6-dimetil- fosfepano	0,2	1,5	2,1	198-200	81,6	28	97,8	15,7	80,7
XXX	3,6-dimetil-1-fenil-fos- fepano	0,2	2	2,1	200	81,6	22	100	12,7	86,2
XXXI	3,6-dimetil-1-octadecil- fosfepano	0,2	2	2,1	190-200	81,6	26	98,4	16,6	81,7

324776

28



Ejemplo XXXII.

5 Se hidroformiló 1-dodeceno por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar de  $H_2/CO$  de 2:1, a 200°C, una presión de 81,6 atmósferas, con un tiempo de contacto de 3 horas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en 3,6-dimetil-1-fenil-fosfepano-cobalto-carbonilo. Se obtuvo una conversión de la olefina de 100%, con una selectividad en alcoholes  $C_{13}$  de 86,2%. De los alcoholes  $C_{13}$  de 86,2%. De los alcoholes  $C_{13}$  obtenidos, el 74,4% era el n-tridecanol de cadena recta lineal y el resto alcoholes de cadena ramificada.

10

Ejemplo XXXIII.

15 Similarmente, 1-dodeceno fue hidroformilado por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar de  $H_2/CO$  de 2:1, a 198-200°C, una presión de 81,6 atmósferas, con un tiempo de contacto de 3 horas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en 3,6-dimetil-1-octadecil-fosfepano-cobalto-carbonilo. Se obtuvo una conversión de la olefina de 98,4% con una selectividad en alcoholes  $C_{13}$  de 81,7%. De los alcoholes  $C_{13}$  obtenidos, el 82% era el n-tridecanol de cadena recta lineal, y el resto alcoholes de cadena ramificada.

20

Ejemplo XXXIV.

25 De una manera similar se llevó a cabo un experimento utilizando un catalizador que contenía fosfina heterocíclica bicíclica. Los resultados de este experimento, así como las condiciones de reacción, están dados abajo:

30

324776

28 MAR 1960



	Ligando de fosfina	Mezcla de 9-fenil-9-fosfabciclo[4.2.1]nonano y 9-fenil-9-fosfabciclo[3.3.1]nonano
	Cobalto, % peso	0,2
5	Proporción molar fosfina/cobalto	2
	Proporción molar H <sub>2</sub> /CO	2,1
	Temperatura, °C	198-200
	Presión atm.	81,6
	Tiempo requerido para conversión de 99%, horas	1,5
10	Conversión de 1-dodeceno, %	100
	Conversión en hidrocarburo saturado, %	11,8
	Conversión en alcoholes primarios, %	87,6

15 Ejemplo XXXV.

Similarmente al experimento descrito en el Ejemplo XXXIV, se hidroformiló 1-dodeceno por reacción con monóxido de cobalto e hidrógeno en una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de 2:1, a 183°C, una presión de 68 atm., con un tiempo de contacto de 6 horas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en una mezcla de 9-eicosil-9-fosfabciclo[4.2.1]nonano-cobalto-carbonilo y 9-eicosil-9-fosfabciclo[3.3.1]nonano-cobalto-carbonilo a una proporción molar de fosfina/cobalto de 1,5:1. Se obtuvo una conversión de la olefina de 98,5% con una selectividad en alcoholes C<sub>13</sub> de 86,9%. De los alcoholes C<sub>13</sub> obtenidos, 89% era el n-tridecanol de cadena recta lineal, y el resto alcoholes de cadena ramificada.

30 Se observa a partir de los precedentes resultados que con trifenilfosfina como ligando de fósforo del

catalizador, la predominancia del alcohol normal o de cadena recta lineal altamente deseable sobre los isómeros de cadena ramificada no es tan grande que con el nuevo catalizador en que el ligando de fósforo es la fosfina terciaria heterocíclica bicíclica del invento

Ejemplo XXXVI (para comparación solamente).

Se hidroformiló 1-dodeceno de la manera descrita en los precedentes Ejemplos con la adición de que se añadió alcali en una proporción molar de KOH/cobalto de 0,75:1. Por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar  $H_2/CO$  de 2:1, a 200-203°C, una presión de 68 atm., con un tiempo de contacto de 5,5 horas en la presencia de un catalizador consistente en tri-laurilfosfina-cobalto-carbonilo a una proporción molar fosfina/cobalto de 1,5:1, se obtuvo una conversión de 99,2% de la olefina con una conversión en alcoholes  $C_{13}$  primarios de 83,2%.

Ejemplo XXXVII.

Similarmente, se hidroformiló 1-dodeceno a 183-185°C con un tiempo de contacto de 6 horas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en una mezcla de 9-eicosil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano-cobalto-carbonilo y 9-eicosil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano-cobalto-carbonilo. Se obtuvo una conversión de 98,5% de la olefina con una conversión en alcoholes  $C_{13}$  primarios de 86,9%.

Ejemplo XXXVIII.

Similarmente se hidroformiló 1-dodeceno a 185°C



con un tiempo de contacto de 5 horas a una presión de 81,6 atm. en la presencia de un nuevo catalizador consistente en una mezcla de 9-fenil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano-cobalto-carbonilo y 9-fenil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano-cobalto-carbonil. Se obtuvo una conversión de 99,4% de la olefina con una conversión en alcoholes C<sub>13</sub> primarios de 88,2%.

Los precedentes resultados de obtener una conversión similar aproximadamente en el mismo tiempo de contacto pero aproximadamente a una temperatura 15°C menor demuestran la velocidad excepcionalmente rápida de hidroformilación lograda por el nuevo y mejorado catalizador de hidroformilación en que los ligandos de fósforo son las fosfinas terciarias heterocíclicas bicíclicas del invento, comparado con la velocidad lograda cuando una trialcoholfosfina tal como trilaurilfosfina es el ligando de fósforo del catalizador.

Ejemplo XXXIX.

Se hidroformiló 1-dodeceno de la manera descrita en el Ejemplo XXXVII por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar de H<sub>2</sub>/CO de 2:1, a 163-165°C, una presión de 81,6 atm, con un tiempo de contacto de 11 horas en la presencia de un catalizador consistente en 9-fenil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano-cobalto-carbonilo a una proporción molar de fosfina/cobalto de 1,5:1. Se obtuvo una conversión de la olefina de 95% con una conversión en alcoholes C<sub>13</sub> primarios de 83,4%. De los alcoholes C<sub>13</sub> obtenidos, 87,6% era el n-tridecanol de cadena recta lineal.

Ejemplo XXXX.

Se hidroformiló 1-dodeceno de la manera descrita en el ejemplo XXXVIII por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar  $H_2/CO$  de 2:1, a 183-185°C, una presión de 81,6 atm, con un tiempo de contacto de 6 horas en la presencia de un catalizador consistente en una mezcla de 9-eicosil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano-cobalto-carbonilo y 9-eicosil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano-cobalto-carbonilo a una proporción molar de fosfina/cobalto de 1,3:1. Se obtuvo una conversión de la olefina de 98,5% con una conversión en alcoholes  $C_{13}$  primarios de 86,9% y en hidrocarburos saturados subproductos de 11,6%. La repetición de este ejemplo con una disminución en la presión a 42 kg/cm<sup>2</sup> manométricos y ligero aumento en el tiempo de contacto a 7 horas produjo una conversión aproximadamente igual a la obtenida a la presión superior, 98,4% de la olefina 86,6% en alcoholes  $C_{13}$  primarios y 11,7% en subproducto de hidrocarburos saturados.

Ejemplo XXXXI.

Se preparó una serie de olefinas internas normales por cloración de parafinas de cadena recta seguido de desclorhidratación para obtener una mezcla correspondiente de olefinas sustancialmente internas que contiene menos de 5% de la 1-olefina. Por éste método, tetradecenos interiormente insaturados, tridecenos interiormente insaturados, dodecenos interiormente insaturados y undecenos interiormente insaturados fueron preparados. Cada una de estas olefinas internas fue hidroformilada en la manera descrita en el Ejemplo XXXVIII por reacción con monóxido



de carbono e hidrógeno en una proporción molar de  $H_2/CO$  de 2:1, a 170°C, una presión de 81,6 atmósferas, con un tiempo de contacto de 7,5 a 9 horas en presencia de un catalizador consistente en una mezcla de 9-eicosil-9-fosfabiciclo[4.2.1]nonano-cobalto-carbonilo y 9-eicosil-9-fosfabiciclo[3.3.1]nonano-cobalto-carbonilo con un % en peso de cobalto de 0,4 y una proporción molar de fosfina/cobalto de 2:1. Los resultados están tabulados en la Tabla V, que demuestra la eficacia de los nuevos catalizadores para convertir olefinas internas normales en una cantidad sustancial de alcoholes terminales normales.

29



324776

TABLA V HIDROFORMILACION DE OLEFINAS INTERNAS

Olefina interna	Conversión de olefina %	Conversión de alcanos primarios %	Alcanol de cadena recta lineal %
Tetradeceno	98,6	83,1	n-pentadecanol, 84,0
Trideceno	96,5	84,2	n-tetradecanol, 86,6
Dodeceno	95,9	86,7	n-tridecanol, 87,5
Undeceno	95,5	82,4	n-dodecanol, 89,7



Una nueva ventaja económica que se puede obtener con los catalizadores del presente invento consiste en que en el tratamiento de hidroformilación continuo, se logra una más larga vida del catalizador en virtud de la capacidad de hidroformilar a temperaturas más bajas. Adicionalmente, estos catalizadores son más estables durante el proceso de hidroformilación debido al hecho de que su resistencia a la oxidación y a la degradación es mayor que la de los catalizadores que tienen un ligando de trialco-

5  
10

hifosfina.

Ejemplo XXXII.

De una manera análoga a la descrita en los anteriores ejemplos se ha efectuado un experimento utilizando un catalizador que contiene fosfina heterocíclica biccíclica insaturada. Las condiciones de reacción y los resultados están dados más abajo.

15

	Ligando de fosfina	9-fenil-fosfabicclo- $\left[ \begin{array}{c} 4.2.1 \end{array} \right]$ nonatrieno
20	Cobalto, % en peso	0,2
	Proporción molar de fosfina/cobalto	2
	Proporción molar H <sub>2</sub> /CO	2,1
	Temperatura °C	198-200
	Presión, atm.	81,6
25	Tiempo requerido para 99% de conversión, horas	1,5
	Conversión de 1-dodeceno, %	98,6
	Conversión en hidrocarburo saturado, %	9,6
	Conversión en alcoholes primarios, %	88,6

324776



Ejemplo XXXIII.

1-dodeceno fue hidroformilado por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en una proporción molar de  $H_2/CO$  de 2:1, a 200°C, una presión de 81,6 atmósferas, con un tiempo de contacto de 1,3 horas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en 9-fenil-9-fosfabiciclo[4.2.1]-nona-2,4,7-trieno-cobalto-carbonilo a una proporción molar de fosfina/cobalto de 1,5:1. Se obtuvo una conversión de la olefina de 98,6% con una selectividad en alcoholes  $C_{13}$  de 88,6%. De los alcoholes  $C_{13}$  obtenidos, 68% era el n-tridecanol de cadena recta lineal y el resto alcoholes de cadena ramificada.

Ejemplo XXXIV

De una manera similar a la descrita en el ejemplo XXXVI, se hidroformiló 1-dodeceno a 175°C con un tiempo de contacto de 5 horas a una presión de 81,6 atmósferas en la presencia de un nuevo catalizador consistente en 9-fenil-9-fosfabiciclo[4.2.1]-nona-2,4,7 trieno-cobalto-carbonilo. Se obtuvo una conversión de 98,6% de la olefina con una conversión en alcoholes  $C_{13}$  primarios de 88,6%.

Los precedentes resultados de obtener una conversión similar en aproximadamente el mismo tiempo de contacto pero aproximadamente a una temperatura 25°C más baja demuestran la velocidad excepcionalmente rápida de hidroformilación lograda con el nuevo y mejorado catalizador de hidroformilación en que los ligandos de fósforo son los monofosfabiciclo-nonatrienos hidrocarbilo-sustituídos del invento, comparado con la velocidad lograda cuando una

324776

28



trialcohilfosfina tal como trilaurilfosfina es el ligando de fósforo del catalizador.

Una nueva ventaja económica que se puede obtener con los catalizadores del presente invento consiste en que, en el tratamiento de hidroformilación continua, se logra una vida más larga del catalizador en virtud de la capacidad de hidroformilar a temperaturas más bajas. Adicionalmente, estos catalizadores son más estables durante el proceso de hidroformilación debido al hecho de que su resistencia a la oxidación y a la degradación es superior que la de los catalizadores que tienen un ligando de trialcohilfosfina.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 29 de Marzo de 1.965, bajo el número 443.703; 30 de Junio de 1.965, número 468.572; 30 de Junio de 1.965, número 468.573; 30 de junio de 1.965, número 468.574; 30 de Junio de 1.965, número 468.575 y 6 de Octubre de 1.965, número 493.555, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

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

324776



1.- Un procedimiento para la preparación de al-  
dehidos y/o alcoholes por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno en la presencia de un catalizador complejo que comprende cobalto, monóxido de carbono y una fosfina, caracterizado por que se aplica un catalizador que contiene una fosfina heterocíclica, en la que está presente un grupo heterocíclico con al menos 5 átomos de carbono.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica un catalizador que contiene una fosfina heterocíclica terciaria de dicha categoría.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se aplica un catalizador que contiene una fosfina monoheterocíclica de 6 miembros terciaria.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se aplica un catalizador en que en el participante de fosfina, el átomo de fósforo está unido a un diradical 1,5-hidrocarbilenos que contiene de 5 a 33 átomos de carbono, tal que cualquier sustituyente hidrocarbonado unido a un átomo de carbono de puente de dicho diradical no contiene más de 10 átomos de carbono, y a un radical hidrocarbilo sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 36 átomos de carbono.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 2,2,6,6-tetrametil-1-fenilfosforinano.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 1-eicosilfosforinano.

324776



7.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 1-(2,4,4-trimetil-1-pentenil) fosforinano.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 1-diisopropilaminofosforinano.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se aplica un catalizador que contiene una fosfina monoheterocíclica de 7 miembros terciaria.

10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se aplica un catalizador en que en el participante de fosfina el átomo de fósforo está unido a un diradical 1,6-hidrocarbilenos que contiene de 6 a 34 átomos de carbono, tal que cualquier sustituyente hidrocarbonado unido a un átomo de carbono de puente de dicho diradical no contiene más de 10 átomos de carbono, y a un radical hidrocarbilo que contiene de 4 a 36 átomos de carbono.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 1-fenilfosfeano.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 3,6-dimetil-1-fenilfosfeano.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es una fosfina terciaria heterocíclica bicíclica.

324776



14.- Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque se aplica un catalizador en que está presente un monofosfa biciclo hidrocarburo hidrocarburo-bil-sustituído, que tiene de 8 a 9 átomos de carbono en el anillo incluyendo el átomo de fósforo en que el anillo que contiene fósforo más pequeño contiene al menos 5 átomos y el átomo de fósforo no es un átomo cabeza de puente.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que se aplica un catalizador en que en la estructura heterocíclica biciclica del participante de fosfina no están presentes más de dos sustituyentes alcohilo al mismo tiempo, cuyos sustituyentes, que contienen cada uno de 1 a 4 átomos de carbono, están unidos a diferentes átomos de carbono del anillo.

16.- Un procedimiento según las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de monofosfabiciclo hidrocarburo contiene de 12 a 40 átomos de carbono.

17.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-15, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 9-eicosil-9-fosfabiciclononano.

18.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-15, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 9-fenil-9-fosfabiciclononano.

19.- Un procedimiento según las reivindicaciones 13 ó 14, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es un monofosfabiclonona-

324776



trieno hidrocarbilo-sustituído.

20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina contiene de 12 a 38 átomos de carbono.

21.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 9-eicosil-9-fosfabiciclo [4.2.1]nona-2,4,7-trieno.

22.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque se aplica un catalizador en que el participante de fosfina es 9-fenil-9-fosfabiciclo [4.2.1]nona, 2,4,7-trieno.

23.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-22, caracterizado porque durante la reacción se aplican temperaturas entre 100 y 300°C.

24.- Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la temperatura de reacción está en el margen de 125 a 210°C.

25.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-24, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo bajo una presión dentro del margen de 20,4 a 102 atmósferas.

26.- Un procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque la presión está dentro del margen de 27,6 a 81,6 atmósferas.

27.- Un procedimiento para la preparación de complejos apropiados para ser utilizados como catalizadores en el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-26, caracterizado porque una sal de cobalto es

324776



combinada con una fosfina heterocíclica en que está presente un grupo heterocíclico con al menos 5 átomos de carbono.

28.- Un procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque como sales de cobalto, se aplican alcanatoatos de cobalto con 6 a 12 átomos de carbono.

29.- Un procedimiento para la preparación de fosfinas terciarias heterocíclicas que tienen al menos 5 átomos de carbono en el grupo heterocíclico y apropiadas para ser utilizadas como participantes en catalizadores en el procedimiento reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 2-12 y 23-26, caracterizado porque hidrocarburos divinil-sustituídos que contienen 2 dobles enlaces no conjugados, separados por un grupo hidrocarbilenos de 1 a 14 átomos de carbono, comprendiendo el puente que conecta dichos dobles enlaces 1 ó 2 átomos de carbono, son hechos reaccionar con fosfinas monosustituídas en presencia de un catalizador generador de radicales libres y en ausencia de cantidades sustanciales de oxígeno.

30.- Un procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque como hidrocarburo divinil-sustituído, se aplican 1,4-pentadieno, bialilo o bimetalilo.

31.- Un procedimiento para la preparación de nuevas fosfinas secundarias y terciarias heterocíclicas bicíclicas, apropiadas para ser utilizadas como participantes en catalizadores en el procedimiento reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 13-26, caracterizado porque hidrocarburos ciclicos que contienen 2 dobles enlaces del anillo no conjugados y no homoconjugativos, son hechos reaccionar con  $\text{PH}_3$  o fosfinas monosusti-

324776



tuidas en presencia de un catalizador generador de radicales libres y en ausencia de cantidades sustanciales de oxígeno.

5  
10  
15  
20

32.- Un procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque cantidades sustancialmente equimolares de hidrocarburos cíclicos que tienen 7 ó 8 átomos de carbono en el anillo y que contienen 2 dobles enlaces no conjugados y no homoconjugativos, son hechas reaccionar con  $\text{PH}_3$  o fosfinas que contienen de 4 a 30 átomos de carbono en presencia de un catalizador generador de radicales libres y en ausencia de una cantidad sustancial de oxígeno.

33.- Un procedimiento según las reivindicaciones 31 ó 32, caracterizado porque dicho hidrocarburo cíclico es 1,5-ciclooctadieno o 3,7-dimetil-1,5-ciclooctadieno.

34.- Un procedimiento para la preparación de aldehidos y/o alcoholes por reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno en la presencia de un catalizador complejo.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

7 JUN 1959  
*[Handwritten signature]*

G.D.S.