

P.- 36.304

345341

O. N^o 19676 Sak 8-
Katalysatorblanding III

Memoria descriptiva



22 NOV. 1967

304

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SENTRALINSTITUTT FOR INDUSTRIELL FORSKNING

entidad / ~~de nacionalidad~~ noruega

con domicilio en Forskningsveien 1, Oslo, Noruega

por: * UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOCLEFINAS*

(Clase Internacional C07c C08f)



El presente invento se refiere a la conversión de monoclefinas inferiores en monoclefinas superiores que tienen alto contenido de beta-olefinas, utilizando nuevos sistemas de catalizadores que actúan homogéneamente.

5 A partir de la bibliografía, es conocido que compuestos de berilio, aluminio, galio e indio que contienen enlaces Be-H, Al-H, Ga-H, In-H, Be-C-, Al-C-, Ga-C-, o In-C- son capaces de adicionarse o formar aductos con alfa-olefinas formando compuestos orgánicos superiores de berilio, aluminio, galio e indio. Las reacciones de este tipo son denominadas usualmente "reacciones de adición" de acuerdo con los escritos o documentos originales de K. Ziegler en este campo. Además, es conocido que la influencia de las alfa-olefinas inferiores sobre compuestos orgánicos superiores de berilio y aluminio bajo otras condiciones de reacción puede tener un efecto sustitutivo, con lo que los grupos alcohol superiores son desplazados en el compuesto órgano-metálico con la formación de alfa-olefinas. Esta reacción, denominada "reacción de desplazamiento" es catalizada por cobalto, platino y níquel metálicos, y particularmente por el níquel metálico en forma coloidal finamente dividida. Por una combinación de reacción de adición con subsiguiente reacción de desplazamiento, es posible de esta manera convertir alfa-olefinas inferiores en alfa-olefinas superiores. Así, una dimerización de eteno con $\text{Al}(\text{etil})_3$ como catalizador de adición y níquel coloidal como catalizador de desplazamiento proporciona n-buteno-1, una trimerización de eteno proporciona n-hexeno-1, una tetramerización de eteno proporciona n-octeno-1, como productos de reacción, etc. Por la dimerización de propeno con $\text{Al}(\text{propil})_3$ /níquel coloidal como cata-

10
15
20
25
30

25 NOV.



lizados se forma como producto de reacción 2-metilpenteno-1
(patente alemana número 964.642, DAS alemana número 1.178.419
y patente USA número 2.695.327). Las desventajas de los pro-
cedimientos de oligomerización conocidos del tipo de Ziegler
5 son, además del carácter heterogéneo de los sistemas catali-
zadores debido a la adición de metal de transición, el hecho
de que se utilizan concentraciones de catalizador muy altas
de los compuestos orgánicos de berilio o de aluminio, hasta
de 20 % de la mezcla de reacción. Además, estas mezclas son
10 muy inflamables y explosivas a las altas temperaturas y pre-
siones - hasta de 250° C/200 atmosferas - que son necesarias
para obtener un rendimiento de tiempo satisfactorio durante
la síntesis.

A partir de la patente USA 2.969.408, es conocido
15 que las adiciones de compuestos de níquel en la forma de
sales de ácidos inorgánicos y orgánicos, o en la forma de
ciertos complejos de organo-níquel, son capaces de provocar
u originar el mismo tipo de reacción de desplazamiento que
el níquel metálico coloidal, y junto con halogenuros organo-
20 metálicos proporcionan alfa-olefinas como producto de reac-
ción principal. En los ejemplos dados en la patente, el com-
puesto de níquel es reducido a níquel metálico, lo que sig-
nifica que los sistemas catalizadores utilizados son del
mismo tipo que los antes descritos.

25 Así, es un aspecto característico de las reacciones
de oligomerización conocidas del tipo de Ziegler que las
alfa-olefinas inferiores toman parte en una reacción de adi-
ción y que en la subsiguiente reacción de desplazamiento se
liberan alfa-olefinas superiores como productos de reacción.

30 Las solicitudes noruegas números 156.751, 162.601 y



29 NOV.

164.462 describen procedimientos para la dimerización, codimerización y oligomerización de olefinas del margen de C_2 a C_{15} .

5 Los procedimientos anteriores emplean sistemas de catalizadores formados por compuestos de metal de transición del octavo grupo secundario de la tabla periodica, en combinación con ácidos de Lewis de los metales de los grupos principales 2ª y 3ª de la Tabla Periodica, en que el componente de metal de transición contiene los metales de transición
10 en la forma de cationes bivalentes o trivalentes.

De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado una serie de compuestos metálicos -(0) y metálicos -(I) de los metales de transición del octavo grupo de la Tabla Periodica, los cuales, en combinación con ácidos de Lewis
15 en la forma de los metales de los grupos principales 2ª y 3ª de la Tabla Periodica, representan sistemas catalizadores muy selectivos y que actúan de forma homogéneamente activa para la formación de monoclefinas en el margen de C_4 a C_{30} que tienen un alto contenido de beta-olefinas por dimerización, codimerización, oligomerización y co-oligomerización
20 de olefinas del margen de $C_2 - C_{15}$, con la formación de olefinas dentro del margen de C_4 a C_{30} .

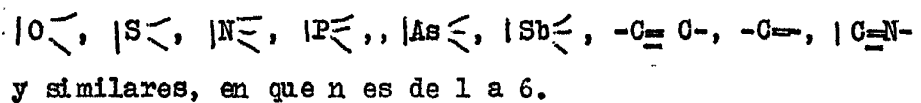
Además, se ha encontrado que adiciones de compuestos de bases de Lewis de los elementos de los grupos principales
25 5ª y 6ª de la Tabla Periodica, en la forma de éteres, tioéteres, aminas, fosfinas, arsinas, compuestos de piridina y similares, pueden tener importancia fundamental para la actividad así como para la selectividad de los sistemas catalizadores.

30 Los compuestos metálicos -(0)- de transición antes



25

mencionados tienen la composición general siguiente: $Me(L)_n$, en que Me es un metal del grupo secundario octavo de la tabla periódica y en que L representa un radical CO, NO y/o un radical nuestro monofuncional, bifuncional, o polifuncional unido por coordinación a Me mediante uno o mas grupos funcionales del tipo



Los compuestos del siguiente tipo pueden ser utilizados como los compuestos de metales -(I)- de transición antes mencionados: $MeX(L)_m$, en que Me y L tienen los mismos significados que anteriormente, y en que X representa un equivalente de ácido tal como halogenuro, cianuro, hidruro y similares, o un radical orgánico cargado negativamente que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, tal como etilo, fenilo o ciclopentadienilo, en que m es de 1 a 5.

Compuestos típicos de Me -(O)- que satisfacen las anteriores condiciones y que son componentes catalizadores eficaces para la dimerización y oligomerización de olefinas, están ilustrados por los siguientes compuestos de níquel, sobreentendiéndose que se pueden utilizar también los correspondientes compuestos de los otros metales de transición del octavo grupo de la Tabla Periódica y particularmente los de los metales Co, Rh y Pd:

- 25 $Ni(CO)_4, Ni[P(Ph)_3]_4, Ni(CO)_3 [P(Ph)_3], Ni(CO)_3 [As(Ph)_3],$
- $Ni(CO)_2 [P(Ph)_3]_2, Ni(CO)_2 [P(Ph)_3] [Sb(Ph)_3],$
- $Ni(CO)_2 [2,2'\text{-dipiridil}], Ni(CO)_2 [O\text{-fenantrolin}],$
- $Ni(CO)_2 [(Ph)_2 P-C_2H_4-P(Ph)_2], Ni(CO) [P(Ph)_3]_3,$
- $Ni(CO) [P-(\beta\text{-cianoetil})_3]_3, Ni(CO)_2 [P(N(n\text{-butil})_2)]_2,$
- 30 $Ni [P(Ph)_3]_4, Ni [O\text{-fenileno-bis-dimetilarsina}]_2,$

345341



$Ni \left[P(phenil)_3 \right]_2 (CF_3-C \equiv C-CF_3)$, $Ni \left[P(n-butil)_3 \right]_2$ (fenil-
 tricianoeteno),
 $Ni \left[P(n-butil)_3 \right]_2$ (duroquinona), $Ni \left[P(phenil)_3 \right]_2$ (cicloocta-
 dieno), $Ni(ciclooctatetraeno)_2$, $Ni \left[CH_2=CH-CN \right]_2$, $Ni \left[CH_2=CH-$
 5 $CN \right]_2 \left[P(phenil)_3 \right]$, y $Ni \left[C \equiv N-phenil \right]_4$.

Los siguientes compuestos pueden ser mencionados co-
 mo compuestos Me-(I) típicos de los metales de transición
 del octavo grupo de la Tabla Periódica:

10 $RhCl \left[P(phenil)_3 \right]_3$, $Rh(SCN) \left[As(phenil)_3 \right]_2 (CO)$, $\left[P(phenil)_3 \right]_3$
 $NiCl$ $RhCl \left[P(phenil)_3 \right]_2$, $Rh_2(CO)_4 Cl_2$, (eteno)₂ Rh (acetila-
 cetonato), (tetrafenilciclobutadieno) $Co(Br)(CO) \left[P(phenil)_3 \right]$,
 $(Ni \left[P(phenil)_2 \right] (CO)_2)$, $\left[(ciclopentadienil) Ni(CO) \right]_2$,
 (ciclopentadienil) $Ni(NO)$, (ciclopentadienil) $Ni(CO) \left[P(phenil)_3 \right]$ y (ciclopentadienil)₂ Ni_2 (difenilacetileno).

15 A partir de la bibliografía es conocido que los li-
 gandos unidos por coordinación, tales como los grupos car-
 bonilo, en compuestos metálicos de transición tales como
 $Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$, $Fe(CO)_5$ y $Fe_2(CO)_9$ pueden ser sustitui-
 dos fácilmente por ligandos unidos por coordinación que con-
 20 tienen grupos funcionales de los tipos: $|S \lessgtr$, $|N \lessgtr$, $|P \lessgtr$,
 $|As \lessgtr$, $-C \equiv C-$, $-C=C-$, $|C \equiv N-$ y similares, y que puede te-
 ner lugar un intercambio mutuo de dichos ligandos. Los tres
 ejemplos siguientes ilustran estas circunstancias:

- 25 1. $Ni(CO)_4 + 2 P(phenil)_3 \longrightarrow Ni(CO)_2 \left[P(phenil)_3 \right]_2 + 2 CO$
 2. $Ni(CO)_4 + 4 PCl_3 \longrightarrow Ni \left[PCl_3 \right]_4 + 4 CO$
 3. $Ni(CO)_2 (2,2'-dipiridil) + P(n-butil)_3 \longrightarrow Ni(CO) \left[P(n-$
 $butil)_3 \right] (2,2'-dipiridil) + Co$

30 La formación de los sistemas catalizadores activos
 que contienen los tipos antes mencionados de compuestos de
 metales de transición puede realizarse utilizando los com-



25 NO

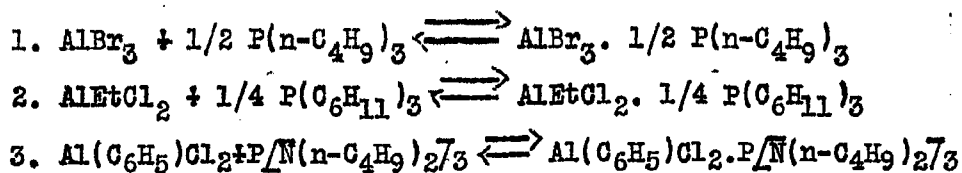
puestos sustituidos tal como están, o formandolos "in situ" en la mezcla de catalizadores por una reacción tal como se indica en los ejemplos anteriores.

Los compuestos de ácido de Lewis deben ser solubles en la mezcla de reacción al menos en la extensión apropiada para que el sistema sea activo como catalizador. Además, los compuestos de ácido de Lewis no deben reducir a los compuestos de metales de transición a la forma metálica bajo las condiciones de reacción dadas en una extensión tal que estos ya no actúen como catalizadores activos.

Como componente de ácido de Lewis en los sistemas catalizadores se pueden utilizar apropiadamente uno o más compuestos del tipo: $\text{Be}(\text{R})_a (\text{Y})_{2-a}$ y $\text{Al}(\text{R})_b (\text{Y})_{3-b}$, en que R representa hidrógeno y/o un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, Y es un radical ácido monobásico, preferiblemente halógeno y/o -OR-, -SR, NR_2 o $-\text{PR}_2$, a es 1 o 2 y b es 0 a 2.

Tal como se ha indicado anteriormente, cuando las bases de Lewis son hechas reaccionar previamente con los compuestos de metales de transición, las bases de Lewis pueden similarmente ser hechas reaccionar previamente con los compuestos de ácidos de Lewis antes de añadir a estos al sistema de reacción.

Los tres ejemplos siguientes ilustran estas circunstancias:



Así, a partir de las explicaciones anteriores se desprende que en los casos en que se añaden bases de Lewis

25 NOV



a la mezcla de reacción, esto puede efectuarse haciendo reaccionar previamente uno de los componentes catalizadores con el mismo, o añadiendo la base de Lewis tal como está.

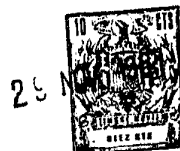
Así, los cuatro siguientes ejemplos representan sistemas catalizadores típicos:

1. 1 mol de $\text{Ni}(\text{CO})_2$ / $\text{P}(\text{fenil})_3$ / 20 moles de $\text{Al}(\text{etil}) \text{Cl}_2$
2. 1 mol de $\text{Ni} / \text{P}(\text{fenil})_3$ / 10 moles de $\text{Al}_2(\text{etil})_3 \text{Cl}_3$
3. 1 mol de $\text{RhCl} / \text{P}(\text{fenil})_3$ / 5 moles de $\text{Al}(\text{etil}) \text{Br}_2$
4. 1 mol de $\text{Ni}(\text{CO})_2$ (2,2'-dipiridil) / 3 moles de $\text{S}(\text{fenil})_2$ / 20 moles de $\text{Al}(\text{etil}) \text{Cl}_2$

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con el invento es que emplea un sistema catalizador homogéneo que tiene una alta actividad tal que las reacciones pueden tener lugar con bajas concentraciones de catalizador y condiciones suaves de reacción.

La formación del sistema catalítico activo es muy simple, ya que se verifica automáticamente con la mezcla de los dos, y posiblemente tres, tipos de componentes de catalizador, apropiadamente en la presencia de un disolvente orgánico alifático o aromático, tal como n-heptano, dicloroetano, cloruro de metileno, ciclohexano, benceno, xileno, bromobenceno, clorobenceno, nitrobenceno y similares, en una atmósfera inerte.

Un aspecto característico de los nuevos sistemas catalizadores aquí descritos consiste en que Me en el compuesto de metal de transición no es reducido sustancialmente a forma metálica, y que la actividad catalítica para las reacciones de oligomerización es causada por la presencia de complejos solubles de metal de transición. Esto se desprende



claramente de la selectividad y alta actividad de los sistemas catalizadores comparado con los sistemas catalizadores antes conocidos. Así, la actividad de los nuevos sistemas catalizadores es ya muy alta con condiciones tan suaves como 20° C y 1 atmósfera de presión utilizando ácidos de Lewis tales como $AlBr_3$ y $Al(C_2H_5)Cl_2$ en el sistema catalizador. Teniendo a la vista la técnica anterior, es evidente que las reacciones que tienen lugar en el procedimiento de acuerdo con el presente invento no son ni reacción de adición ni reacción de desplazamiento del tipo de Ziegler. El hecho de que los sistemas catalizadores que se utilizan de acuerdo con el presente invento no son conocidos anteriormente, también resulta evidente a partir de la composición de las monocolefinas formadas, ya que se obtienen beta-olefinas y gamma-olefinas en unas cantidades tan altas que no han podido haberse formado enteramente por isomerización de alfa-olefinas, sino que han de ser también productos de reacción primarios.

Así, por dimerización de propeno a compuestos que tienen estructura de 2-metilpenteno, la beta-olefina 4-metilpenteno-2 se forma como producto de reacción principal. Además, la dimerización de propeno bajo condiciones de reacción dadas puede ser regulada para dar olefinas C_6 que tengan un alto contenido de olefinas con doble ramificación, tales como 2,3-dimetilbutenos. La trimerización de eteno y la codimerización de eteno y buteno-2 y/o buteno-1 pueden ser reguladas para dar olefinas C_6 que tienen principalmente estructura de 3-metilpenteno, siendo el 3-metilpenteno-2 el producto de reacción predominante.

Las proporciones de los componentes del catalizador pueden variar dentro de amplios límites. Los compuestos de

29 NOV.



metal de transición son utilizados apropiadamente en cantidades tales que la proporción de metal de transición a metal de ácido de Lewis se encuentra dentro del margen de 0,01 a 1,5, y la cantidad de base de Lewis deberá escogerse de forma que la proporción de equivalentes del dador en la mezcla de reacción a la suma de metal de transición más metal de ácido de Lewis, no exceda de 2. Tal como se utiliza aquí, el equivalente del dador significa un grupo de base de Lewis que tiene un par de electrones libres. Así, por ejemplo, la trifenilfosfina tiene un equivalente de dador por molécula, mientras que el 2,2'-dipiridilo o la etilenodiamina tienen dos equivalentes de dador por molécula.

La concentración de los compuestos de metal de transición puede ser escogida dentro del margen de 10^{-6} a 10^{-1} moles por litro de mezcla de reacción, mientras que concentraciones dentro del margen de 10^{-5} a 10^{-2} moles por litro son favorables, y las más apropiadas son las concentraciones dentro del margen de 10^{-4} a 10^{-2} moles por litro.

El procedimiento de acuerdo con el invento puede realizarse de forma discontinua como un procedimiento por cargas o discontinuo, por ejemplo haciendo pasar al monómero o a la mezcla de monómeros, si se desea bajo presión, durante un periodo de tiempo tal como de 1 a 5 horas, dentro de una mezcla de catalizador regulada en su temperatura, y recuperando después el producto de reacción por métodos apropiados de separación, tales como destilación fraccionada, después de lo cual el catalizador y el disolvente, si lo hay, o al menos una parte de éstos, pueden ser utilizados para una nueva reacción, o de forma continua haciendo pasar al monómero o a la mezcla de monómeros además del cataliza-

22.11.67

- 10 -

345341

29 NOV.



5 dor, a una zona de reacción, si se desea bajo presión, con aislamiento continuo subsiguiente del producto de reacción. Los monómeros que no han reaccionado, el disolvente, si lo hay, y el catalizador, son separados del producto de reacción cuando se recupera este último, y son reciclados o devueltos apropiadamente a la zona de reacción. En procedimientos en que el monómero está presente en forma líquida en la zona de reacción se puede omitir convenientemente el disolvente.

10 El procedimiento puede llevarse a cabo a presiones entre fracciones de una atmósfera hasta altas presiones, limitadas solo por la construcción de los aparatos. A causa del control de temperatura en la zona de reacción es conveniente, sin embargo, que las reacciones en la zona de reacción no progresen demasiado rápidamente. La presión de reacción práctica no deberá pasar por lo tanto de 100 atmósferas.

20 Si se utiliza una combinación de catalizador con ácidos de Lewis puramente inorgánicos tales como $Al(\text{halogenuro})_3$, la temperatura de la zona de reacción puede ser seleccionada dentro de amplios límites, apropiadamente, se utiliza una temperatura dentro del margen de -30 a $+150^\circ C$. Sin embargo, si el procedimiento se lleva a cabo con ácidos de Lewis organometálicos en el sistema de catalizador, tales como $Al(\text{alcohol})_2(\text{halogenuro})$, $Al(\text{aril})(\text{dihalogenuro})$, $Al(\text{alcoxi})(\text{alcohol})(\text{halogenuro})$, $Be(\text{alcohol})_2$ y similares, la temperatura de reacción deberá ser mantenida por debajo del margen de temperaturas en el que una parte sustancial del compuesto de metal de transición es destruida y desactivada por conversión a la forma metálica durante la reacción.

30 La temperatura de reacción no deberá pasar preferiblemente

29 NOV 1968
RECEIVED
NOV 29 1968

en estos casos de 100°C.

Aparatos y técnica

5 Cuando se llevan a cabo los experimentos 1 a 10, 13 a 16, 18 a 21, 24, 26 a 29 y 31 que se describen en los ejemplos, se utilizan los siguientes aparatos y técnicas de trabajo.

10 Uno o más de los tipos antes mencionados de compuestos de metal de transición, si se desea junto con un compuesto de base de Lewis, son cargados en un matraz de reacción de vidrio, regulado termostáticamente, equipado con agitador magnético, condensador de reflujo y embudo de goteo con un conducto igualador o equilibrador de la presión. En la parte superior del condensador de reflujo, había la posibilidad de conectar con el vacío, con argón purificado y monómero de partida para la síntesis. Bajo barrido con argón, la cantidad deseada de disolvente absoluto (destilado sobre P_2O_5 y $LiAlH_4$) fue hecha pasar dentro del matraz de reacción. (En los casos en que se utilizan bases de Lewis volátiles tales como tri-butil-fosfina, estas son hechas pasar dentro del recipiente de reacción en este momento). Entonces, un ácido de Lewis del tipo antes mencionado o mezclas de los mismos, diluidos apropiadamente con disolvente, son hechos pasar dentro del embudo de goteo en una atmósfera de argón. El aparato global es puesto bajo vacío cuidadosamente tres veces y es vuelto a llenar con monómero de partida hasta la presión atmosférica después de cada vez. En el momento inicial o cero de reacción, los dos componentes del catalizador, cada uno de ellos saturado con monómero de partida, son mezclados bajo agitación en el matraz de reacción. La velocidad de flujo de entrada del monómero de partida, que es neces-

15

20

25

30

22.11.67

345341



ria para mantener una presión constante en el matraz de
reacción (1 atmósfera), fue medida en un medidor de flujo
capilar como una función del tiempo de reacción. La tempera-
tura del baño fue mantenida constante dentro de las tempera-
5 turas indicadas con una tolerancia de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$, por medio
de un termostato de circulación de agua. Después de un oier-
to tiempo de reacción, se interrumpieron las reacciones por
la adición de una solución saturada de carbonato de sodio,
y las mezclas de reacción fueron analizadas por cromatogra-
10 fía de gas.

Para los ejemplos 11, 12, 17, 22, 23, 25, 30 y 33,
se utilizaron los siguientes aparatos y técnicas de traba-
jo:

Las reacciones se llevaron a cabo en un autoclave de
15 acero, no magnético y resistente a los ácidos, que tenía un
volumen de 200 ml. El autoclave fue conectado con un depósi-
to de vidrio que podía ser puesto bajo vacío. La conexión
entre los dos recipientes podía ser cerrada por medio de
una válvula de alta presión. Antes del experimento, el auto-
20 clave y el depósito de vidrio fueron puestos bajo vacío has-
ta menos de 0,5 mm de Hg en 30 minutos. Se cerró la válvula
entre los dos recipientes y el depósito de vidrio fue llena-
do con nitrógeno muy purificado. Los componentes del cata-
lizador y el disolvente fueron introducidos o vertidos en-
25 tonces dentro del depósito de vidrio en atmósfera de nitróge-
no.

Abriendo la válvula entre los dos recipientes, la
solución de catalizador fue succionada o aspirada dentro del
autoclave puesto bajo vacío. La conexión con la bomba de
30 vacío fue cerrada o cortada previamente. El autoclave fue

345341



llenado entonces con monómero hasta la presión indicada, que fue mantenida constante durante todo el período de reacción. El autoclave estaba equipado con agitador magnético y permaneció en un baño de agua con las temperaturas indicadas con una tolerancia de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Las mezclas de reacción fueron analizadas por cromatografía de gas.

Para el ejemplo 32, el aparato y la técnica están descritos en el ejemplo.

Ejemplo 1.- Temperatura: 20°C . Presión: 1 atmósfera

10 Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: Eteno. Catalizador 15,2 mg de $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$, 31,8 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 13 ml. Composición del producto: 69,7% de olefinas C_4 (de las cuales 2,0% es buteno-1, 72,1% es buteno-2-trans y 26,0% es buteno-2-cis); 28,0% de olefinas C_6 (de las cuales 0,6% es 3-metilpenteno-1, 14,4% es 2-etilbuteno-1, 7,3% es hexeno-2-trans, 24,2% es 3-metilpenteno-2-trans, 2,1% es hexeno-2-cis y 51,4% es 3-metilpenteno-2-cis); 2,3% de olefinas C_8 y superiores.

20 Ejemplo 2.- Temperatura: 20°C . Presión: 1 atmósfera.

Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 16,0 mg de $\text{Ni}(\text{CO})_2$ $[\text{P}(\text{fenil})_3]_2$, 31,8 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 10 ml. Composición del producto: 75,6% de olefinas C_4 (de las cuales 2,8% es buteno-1, 70,6% es buteno-2-trans y 26,5% es buteno-2-cis); 22,3% de olefinas C_6 (de las que 0,8% es 3-metilpenteno-1, 14,3% es etilbuteno-1, 12,2% es hexeno-2-trans, 23,5% es 3-metilpenteno-2-trans, 4,6% es hexeno-2-cis y 44,6% es 3-metilpenteno-2-cis); 2,1% de olefinas C_8 y superiores.



29 NO

Ejemplo 3.- Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera.
Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Cataliza
dor: 15,2 mg de $\text{Ni}(\text{PCL}_3)_4$, 54,89 mg de $\text{Al}_2(\text{etil})_3\text{Cl}_3$. Tiem
po de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado:
5 12 ml. Composición del producto: 66,7% de olefinas C_4 (de
las que 2,7% es buteno-1, 70,5% es buteno-2-trans y 26,8%
es buteno-2-cis); 30,7% de olefinas C_6 (de las cuales 0,6%
es 3-metilpenteno-1, 12,4% es 2-etilbuteno-1, 7,3% es hexe
no-2-trans, 25,0% es 3-metilpenteno-2-trans, 2,8% es hexeno
10 2-cis y 52,0% es 3-metilpenteno-2-cis); 2,8% de olefinas
 C_8 y superiores.

Ejemplo 4.- Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera.
Disolvente: 25 ml de benceno. Monómero: eteno y Buteno-2
(2:1 en volumen de gas, 20°C). Catalizador: 6,78 mg de Ni
15 $(\text{CO})_2(2,2'$ -dipiridilo), 25,3 mg de tri-n-butil-fosfina, 63,5
mg de dicloruro de monoetil-aluminio. Tiempo de reacción:
60 minutos. Olefinas C_6 y superiores formadas: 8 ml. Compo
sición del producto: 94,5% de olefinas C_6 (de las que 0,9%
es 3-metilpenteno-1, 18,5% es 2-etilbuteno-1, 8,9% es hexe
no-2-trans, 21,9% es 3-metilpenteno-2-trans, 4,9% es hexe
20 no-2-cis y 44,9% es 3-metilpenteno-2-cis); 5,5% de olefinas
 C_8 y superiores.

Ejemplo 5.- Temperatura: 10°C. Presión: 1 atmósfera.
Disolvente: 50 ml de benceno. Monómero: eteno. Catalizador:
25 152 mg de $\text{Ni}(\text{PCL}_3)_4$, 65,6 mg de trifenilfosfina y 34 mg de
berilio-dietilo. Tiempo de reacción: 30 minutos. Productos
de reacción formado: 8 ml. Composición del producto: 92,0%
de olefinas C_4 (de las que 2,4% es buteno-1, 69,5% es bute
no-2-trans y 28,1% es buteno-2-cis); 7,0% de olefinas C_6
30 (de las que 0,5% es 3-metilpenteno-1, 16,1% es 2-etilbuteno-



1, 7,4% es hexeno-2-trans, 24,8% es 3-metil-penteno-2-trans
 2,5% es hexeno-2-cis y 48,7% es 3-metilpenteno-2-cis); 1 %
 de olefinas C₈ y superiores.

Ejemplo 6.- Temperatura: 10° C. Presión: 1 atmcsfera.

5 Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno y propeno
 (1 : 1 en volumen de gas, a 20°C). Catalizador: 15,2 mg de
 Ni(PCl₃)₄, 63,5 mg de dicloruro de monoetil-aluminio. Tiem-
 po de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado:
 18 ml. Composición del producto: 29,1% de olefinas C₄ (de
 10 las que 1,8% es buteno-1, 71,9% es buteno-2-trans y 26,4%
 es buteno-2-cis); 40,8% de olefinas C₅ (de las que 54,3%
 son isómeros de n-penteno y 45,7% son isómeros de 2-metilbu-
 teno); 25,1% de olefinas C₆ (de las que 58,5% son isómeros
 de 2-metilpenteno, 7,6% son isómeros de n-hexeno, 17,0% son
 15 isómeros de 3-metilpenteno y 16,8% son isómeros de 2,3-dime-
 tilbuteno); 5% de olefinas C₇ y superiores.

Ejemplo 7.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfe-
 ra. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno.

Catalizador: 6,78 mg de Ni(CO)₂-(2,2'-dipiridilo), 11,57 mg
 20 de sulfuro de difenilo y 63,5 mg de dicloruro de monoetil-alu
 minio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción
 formado: 7 ml. Composición del producto: 95,3% de olefinas
 C₆(de las que 0,6% es 4-metilpenteno-1, 3,5% es 4-metilpen-
 teno-2-cis, 1,0% es 2,3-dimetilbuteno-1, 24,3% es 4-metil-
 25 penteno-2-trans, 2,9% es 2-metilpenteno-1, 5,1% es hexe-
 no-3-cis/trans, 14,4% es hexeno-2-trans, 39,6% es 2-metil-
 penteno-2, 4,8% es hexeno-2-cis y 3,8% es 2,3-dimetilbute-
 no-2); 4,7% de olefinas C₉ y superiores.

Ejemplo 8.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmosfera.

345341



Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 16,0 mg de $Ni(CO)_2[P(phenil)_3]_2$. 66,68 mg de tribromuro de aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 10 ml. Composición del producto:

5 88,1% de olefinas C_6 (de las que 0,6% es 4-metilpenteno-1, 2,4% es 4-metilpenteno-2-cis, 0,7% es 2,3-dimetilbuteno-1, 17,1% es 4-metil-penteno-2-trans, 1,4% es 2-metilpenteno-1, 5,4% es hexeno-3-cis y trans, 15,4% es hexeno-2-trans, 46,9% es 2-metilpenteno-2, 5,1 % es hexeno-2-cis y 5,0 % es 2,3-

10 dimetil-buteno-2); 11,9 % de olefinas C_9 y superiores.

Ejemplo 9.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 16,78 mg de $Ni(CO)_2(2,2'$ -dipiridilo), 7,01 mg de triciclohexilfosfina y 31,8 mg de dicloruro de monoetil-

15 aluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 6 ml. Composición del producto: 90,5 % de olefinas C_6 (de las que 0,9 % es 4-metilpenteno-1, 1,5 % es 4-metilpenteno-2-cis, 44,4 % es 2,3-dimetilbuteno-1, 26,8 % es 4-metilpenteno-2-trans, 6,2 % es 2-metilpenteno-1, 0,3 %

20 es hexeno-3-cis y trans, 1,9 % es hexeno-2-trans, 7,1 % es 2-metilpenteno-2, 1,2 % es hexeno-2-cis y 9,9 % es 2,3-dimetilbuteno-2); 9,5 % de olefinas C_9 y superiores.

Ejemplo 10.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfera. Monómero: propeno. Solución de catalizador: 1 ml de una

25 solución de clorobenceno que contiene 3,8 mg de [(ciclopentadienil) $Ni(CO)_2$ y 6,5 mg de trifenilfosfina, calentados hasta 60° C durante 1 hora, fué mezclado en el recipiente de reacción con 35,4 mg de triciclohexilfosfina, 120 mg de monocloruro de dietilaluminio, 127 mg de dicloruro de mono-

30 etilaluminio y 25 ml de clorobenceno, y fué hecha reaccionar

previamente durante 45 minutos a 20° C. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 13 ml. Composición del producto: 95,0 % de olefinas C₆ (de las que 0,9 % es 4-metilpenteno-1, 2,8 % es 4-metilpenteno-2-cis, 11,2 % es 2,3-dimetilbuteno-1, 29,0 % es 4-metilpenteno-2-trans, 7,8 % es 2-metilpenteno-1, 4,2 % es hexeno-3-cis y trans, 11,7 % es hexeno-2-trans, 26,2 % es 2-metilpenteno-2, 2,3 % es hexeno-2-cis y 3,7 % es 2,3-dimetilbuteno-2); 5,0 % de olefinas C₉ y superiores.

10 Ejemplo 11.- Temperatura: 20° C. Presión: 5 atmósferas. Disolvente: 50 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 231 mg de RhCl [P(fenil)₃]₃, 317,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 20 ml. Composición del producto: 87,6 % de olefinas C₆ (de las que 1,6 % es 4-metilpenteno-1, 8,5 % es 4-metilpenteno-2-cis, 10,7 % es 2,3-dimetilbuteno-1, 25,6 % es 4-metilpenteno-2-trans, 10,1 % es 2-metilpenteno-1, 3,9 % es hexeno-3-cis y trans, 13,2 % es hexeno-2-trans, 22,5 % es 2-metilpenteno-2 y 3,9 % es hexeno-2-cis); 12,4 % de olefinas C₉ y superiores.

25 Ejemplo 12.- Temperatura: 0° C. Presión: 3 atmosferas. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 7,6 mg de Ni(PCl₃)₄, 15,88 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 16 ml. Composición del producto: 98,8 % de olefinas C₆ (de las que 0,6 % es 4-metilpenteno-1, 2,9 % es 4-metilpenteno-2-cis, 14,2 % es 2,3-dimetilbuteno-1, 23,7 % es 4-metilpenteno-2-trans, 5,1 % es 2-metilpenteno-1, 1,1 % es hexeno-3-cis y trans, 3,0 % es hexeno-2-trans, 30 37,8 % es 2-metilpenteno-2, 1,0 % es hexeno-2-cis y 10,6 %

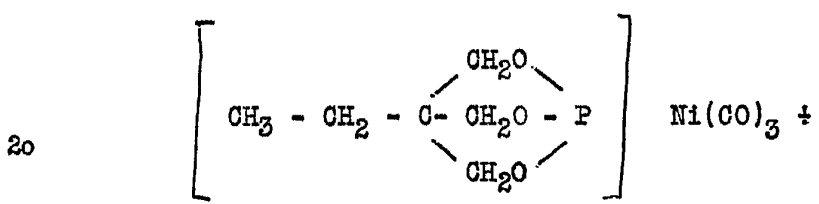
29 NOV 1967



es 2,3-dimetilbuteno-2); 1,2 % de olefinas C₉ y superiores.

Ejemplo 13.- Temperatura: 20^o C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 0,063 ml de una solución 0,2 Molar de [Ter-
 5 butil]₂PH/2 Ni(CO)₂ en clorobenceno y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 9 ml. Composición del producto: 64,8 % de olefinas C₄ (de las que 2,1 % es buteno-1, 71,5 % es buteno-2-trans y 26,4 % es buteno-2-cis); 23,5 % de ole-
 10 finas C₆ (de las que 1,5 % es 3-metilpenteno-1, 0,6 % es hexeno-1, 17,9 % es hexeno-3-cis/trans, 42,7 % es hexeno-2-trans, 3,1 % es 3-metilpenteno-2-trans, 14,2 % es hexeno-2-cis y 20,0 % es 3-metilpenteno-2-cis); 11,7 % de olefinas C₈ y superiores.

15 Ejemplo 14.- Temperatura: 20^o C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monomero: eteno. Catalizador: 12,84 mg de



50,6 mg de tri-n-butilfosfina, que han sido hechos reaccionar previamente en el disolvente durante 30 minutos, y 127 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción:
 25 30 minutos. Producto de reacción formado: 11 ml. Composición del producto: 74,0 % de olefinas C₄ (de las que 1,5 % es buteno-1, 72,3 % es buteno-2-trans y 26,2 % es buteno-2-cis); 24,0 % de olefinas C₆ (de las que 10,9 % es 2-etilbuteno-1, 5,9 % es hexeno-2-trans, 28,5 % es 3-metilpenteno-2-trans y
 30 54,7 % es 3-metilpenteno-2-cis); 2,0 % de olefinas C₈ y su-

29 NOV.



periores.

Ejemplo 15.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmos-
 fera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monomero: eteno.
 Catalizador: 10,7 mg de $Ni[(C_6H_5)_2P-(OH)_2P(C_6H_5)_2]_2$ y
 5 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción:
 30 minutos. Producto de reacción formado: 8 ml. Composición
 del producto: 87,1 % de olefinas C_4 (de las que 2,5 % es
 buteno-1, 70,9 % es buteno-2-trans y 26,6 % es buteno-2-cis);
 10,2 % de olefinas C_6 (de las que 3,2 % es 3-metilpenteno-1,
 10 11,7 % es 2-etilbuteno-1, 24,5 % es hexeno-2-trans, 17,0 %
 es 3-metil-penteno-2-trans, 5,3 % es hexeno-2-cis y 38,3 %
 es 3-metilpenteno-2-cis); 2,7 % de olefinas C_8 y superio-
 res.

Ejemplo 16.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmos-
 15 fera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monomero: eteno.
 Catalizador: 7,35 mg de [fenantrolina] $Ni(CO)_2$, 25,3 mg de
 tri-n-butilfosfina y 63,5 mg de dicloruro de monoetilalumi-
 nio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción
 formado: 12 ml. Composición del producto: 68,7 % de olefi-
 20 nas C_4 (de las que 1,9 % es buteno-1, 71,5 % es buteno-2-
 trans y 26,6 % es buteno-2-cis); 19,2 % de olefinas C_6 (de
 las que 0,6 % es 3-metilpenteno-1, 27,6 % es 2-etilbuteno-1,
 16,9 % es hexeno-2-trans, 27,1 % es 3-metil-penteno-2-trans
 y 27,6 % es 3-metilpenteno-2-cis); 12,1 % de olefinas C_8 y
 25 superiores.

Ejemplo 17.- Temperatura: 20° C. Presión: 25 atmós-
 feras. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno.
 Catalizador: 10,7 mg de dicitlopentadienildiniqueldifenila-
 cetileno, 51 mg de tri-n-butilfosfina y 31,8 mg de dicloru-
 30 ro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 95 minutos. Pro-



ducto de reacción formado: 34 ml. Composición del producto: 84,3% de olefinas C₄ (de las que 3,3% es buteno-1, 68,7% es buteno-2-trans y 28,0% es buteno-2-cis); 14,2% de olefinas C₆ (de las que 0,8% es 3-metilpenteno-1, 0,6% es hexeno-1, 10,7% es hexeno-3-cis/trans, 23,0% es 2-etil-buteno-1, 39,2% es hexeno-2-trans, 3,0% es 3-metilpenteno-2-trans, 13,0% es hexeno-2-cis y 9,7% es 3-metilpenteno-2-cis); 1,5% de olefinas C₈ y superiores.

Ejemplo 18.- Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 16,25 mg de $\left[(C_6H_5O)_3P \right]_4 Ni$ y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 2 ml. Composición del producto: 100% de olefinas C₄ (de las que 0,8% es buteno-1, 79,7% es buteno-2-trans y 19,5% es buteno-2-cis).

Ejemplo 19.- Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 12,85 mg de $\left[(C_6H_5)_2P-(CH_2)_2-P(C_6H_5)_2 \right] Ni(CO)_2$ y 50,6 mg de tri-n-butilfosfina + 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio que han sido hechos reaccionar previamente. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 1 ml. Composición del producto: 100% de olefinas C₄ (de las que 14,1% es buteno-1, 42,2% es buteno-2-trans y 43,8% es buteno-2-cis).

Ejemplo 20.- Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 15 ml de dicloroetano + 10 ml de n-heptano. Monómero: eteno. Catalizador: 17,07 mg de $\left[(C_6H_{11})_3 P \right]_2 Ni(CO)_2$ (C₆H₁₁ = ciclohexilo) y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 16 ml. Composición del producto: 52,6% de

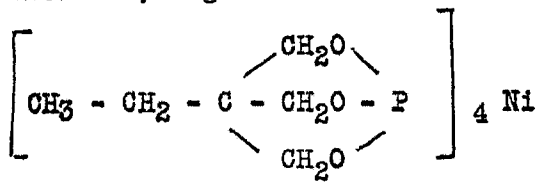
345341

29 NOV 1967

olefinas C₄ (de las que 4,3% es buteno-1, 64,2% es buteno-2-trans y 31,5% es buteno-2-cis); 21,4% de olefinas C₆ (de las que 5,6% es 3-metilpenteno-1, 26,5% es 2-etilbuteno-1, 6,2% es hexeno-2-trans, 13,1% es 3-metil-penteno-2-trans, 5,2% es hexeno-2-cis y 43,5% es 3-metil-penteno-2-cis); 26,0% de olefinas C₈ y superiores.

Ejemplo 21.- Temperatura: 20°C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 17,7 mg de

10



y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. La conversión se inició después de un periodo de inducción de 45 minutos. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 2 ml. Composición del producto: 100% de olefinas C₄ (de las que 1,1% es buteno-1, 73,9% es buteno-2-trans y 25,0% es buteno-2-cis).

Ejemplo 22.- Temperatura: 20°C. presión: 2 atmósferas. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 11,2 mg de $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{As} \right] \text{Ni}(\text{CO})_3$ y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 53 ml. Composición del producto: 45,9% de olefinas C₄ (de las que 4,0% es buteno-1, 69,4% es buteno-2-trans y 26,6% es buteno-2-cis); 35,4% de olefinas C₆ (de las que 1,3% es 3-metilpenteno-1, 0,4% es hexeno-1, 10,8% es hexeno-3-cis/trans, 28,0% es hexeno-2-trans, 17,7% es 3-metilpenteno-2-trans, 9,3% es hexeno-2-cis y 32,5% es 3-metilpenteno-2-cis); 18,7% de olefinas C₈ y superiores.

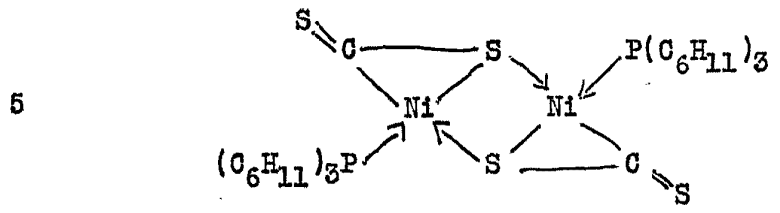
Ejemplo 23.- Temperatura: 20°C. Presión: 2 atmósfe-

30

345341



ras, Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 8,7 mg de



y 63,5 mg de dicloruro de monoetil aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 37 ml. Composición del producto: 45,6 % de olefinas C₄ (de las que 9,2 % es buteno-1, 49,9 % es buteno-2-trans y 40,9 % es buteno-2-cis); 29,2 % de olefinas C₆ (de las que 20,0 % es 3-metilpenteno-1, 0,3 % es hexeno-1, 1,5 % es hexeno-3-cis/trans, 2,6 % es 2-etil-buteno-1, 5,5 % es hexeno-2-trans, 15,7 % es 3-metilpenteno-2-trans, 1,9 % es hexeno-2-cis y 52,5 % es 3-metilpenteno-2-cis); 25,2 % de olefinas C₈ y superiores.

Ejemplo 24.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: En una reacción separada entre $[(C_6H_{11})_3P]_2 Ni(CO)_2$ y $(C_6H_{11})_3P$ (C_6H_{11} = ciclohexilo) en la proporción de 1 : 2 en xileno, bajo condiciones de reflujo, durante 17 horas, se obtuvo un compuesto sólido azul. Un espectro de infrarrojos del compuesto no muestra la presencia de ningún grupo carbonilo, y se encontró que el contenido de níquel es de 17,31 %.

Como catalizador, se utilizaron 15,9 mg de este compuesto y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 17 ml. Después de 30 minutos, se tomó una muestra de la mezcla de reacción para su análisis. Se encontró que tenía la siguiente composición: 51,2 % de olefinas C₄ (de las que 5,5 % es buteno-1, 64,0 %



es buteno-2-trans y 30,5 % es buteno-2-cis); 22,5 % de olefinas C_6 (de las que 10,6 % es 3-metilpenteno-1, 0,4 % es hexeno-1, 18,0 % es 2-etilbuteno-1, 8,1 % es hexeno-2-trans, 14,4 % es 3-metilpenteno-2-trans, 3,8 % es hexeno-2-cis y 44,7 % es 3-metilpenteno-2-cis); 26,3 % de olefinas C_8 y superiores.

Composición del producto después de un tiempo de reacción de 60 minutos: 59,7 % de olefinas C_4 (de las que 3,4 % es buteno-1, 69,1 % es buteno-2-trans y 27,5 % es buteno-2-cis); 19,1 % de olefinas C_6 (de las que 12,7 % es 3-metilpenteno-1, 0,4 % es hexeno-1, 4,6 % es 2-etilbuteno-1, 9,6 % es hexeno-2-trans, 15,7 % es 3-metilpenteno-2-trans, 8,7 % es hexeno-2-cis y 48,3 % es 3-metilpenteno-2-cis); 21,2 % de olefinas C_8 y superiores.

Ejemplo 25.- Temperatura: 20° C. Presión: 5 atmósferas. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 12,67 mg de π -1,2,3,4-tetrafenil-ciclobutadieno/ Co^I (CO)₂Cl, 32,75 mg de trifenilfosfina, 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio y 60,3 mg de monocloruro de dietilaluminio. Tiempo de reacción: 660 minutos. Producto de reacción formado: 12 ml. Composición del producto: 98,0 % de olefinas C_4 (de las que 2,4 % es buteno-1, 61,5 % es buteno-2-trans y 36,1 % es buteno-2-cis); 1,4 % de olefinas C_6 (de las que 4,4 % es 3-metilpenteno-1, 0,9 % es hexeno-1, 7,8 % es hexeno-3-cis/trans, 13,7 % es 2-etil-buteno-1, 24,8 % es hexeno-2-trans, 2,3 % es 3-metilpenteno-2-trans, 8,3 % es hexeno-2-cis y 27,8 % es 3-metilpenteno-2-cis); 0,6 % de olefinas C_8 y superiores.

Ejemplo 26.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Ca-



talizador: 28,9 mg de $[(C_6H_5)_3P]_4-Pd$ y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 120 minutos. Producto de reacción formado: 1,5 ml. Composición del producto: 97,2 % de olefinas C_4 (de las que 2,3 % es buteno-1, 65,0 % es buteno-2-trans y 32,7 % es buteno-2-cis); 2,3 % de olefinas C_6 (de las que 0,7 % es hexano-1, 8,0 % es hexeno-3-cis/trans, 3,2 % es 2-etilbuteno-1, 21,3 % es hexeno-2-trans, 16,7 % es 3-metilpenteno-2-trans, 7,2 % es hexeno-2-cis y 42,9 % es 3-metilpenteno-2-cis); 0,5 % de olefinas C_8 y superiores.

Ejemplo 27.- Temperatura: 40° C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de n-heptano. Monómero: eteno. Catalizador: 7,4 mg de $[(n-butyl)_3P]_2 Ni(CO)_2$ y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 4 ml. Composición del producto: 80,3 % de olefinas C_4 (de las que 2,3 % es buteno-1, 69,3 % es buteno-2-trans y 28,4 % es buteno-2-cis); 17,7 % de olefinas C_6 (de las que 2,0 % es 3-metilpenteno-1, 0,2 % es hexeno-1, 3,7 % es hexeno-3-cis/trans, 18,3 % es 2-etilbuteno-1, 10,4 % es hexeno-2-trans, 21,7 % es 3-metilpenteno-2-trans, 3,5 % es hexeno-2-cis y 40,2 % es 3-metilpenteno-2-cis); 2,0 % de olefinas C_8 y superiores.

Ejemplo 28.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 2,42 mg de $[diquinón]_2 Ni$ y 68,4 mg de cloruro de monoetoxi-monoetil-aluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 13 ml. Composición del producto: 81,6 % de olefinas C_6 (de las que 0,8 % es 4-metilpenteno-1, 4,0 % es 4-metilpenteno-2-cis, 30,8 % es 4-metilpenteno-2-trans, 0,4 % es 2-metilpenteno-1, 4,5 % es hexeno-

3-cis/trans, 12,9 % es hexeno-2-trans, 38,4 % es 2-metilpenteno-2, 4,1 % es hexeno-2-cis y 4,1 % es 2,3-dimetilbuteno-2); 18,4 % de olefinas C_9 y superiores.

5 Ejemplo 29.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 1,25 ml de solución 0,01 M de $[(C_2H_5)_2 N]_3 P_2$ Ni(CO)₂ en clorobenceno y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 4 ml. Composición del producto: 90,8 % de olefinas C_6 (de las que 1,2 % es 4-metilpenteno-1, 7,5 % es 4-metilpenteno-2-cis, 54,7 % es 4-metilpenteno-2-trans, 4,4 % es hexeno-3-cis/trans, 15,3 % es hexeno-2-trans, 11,3 % es 2-metilpenteno-2, 3,4 % es hexeno-2-cis, 2,2 % es 2,3-dimetilbuteno-2); 9,2 % de olefinas C_9 y superiores.

15 Ejemplo 30.- Temperatura: 20° C. Presión: 2 atmósferas. Disolventes: 25 ml de clorobenceno. Monómero: eteno. Catalizador: 6,2 mg de $[(C_6H_5)_3 Sb] Ni(CO)_3$ y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 5 ml. Composición del producto: 86,4 % de olefinas C_4 (de las que 1,8 % es buteno-1, 73,1 % es buteno-2-trans y 25,1 % es buteno-2-cis); 3,8 % de olefinas C_6 (de las que 14,8 % es hexeno-3-cis/trans, 49,5 % es hexeno-2-trans, 0,6 % es 3-metilpenteno-2-trans, 16,4 % es hexeno-2-cis y 18,7 % es 3-metilpenteno-2-cis); 25 9,8 % de olefinas C_8 y superiores.

Ejemplo 31.- Temperatura: 20° C. Presión: 1 atmósfera. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: propeno. Catalizador: 2,07 mg de $[\alpha\text{-clooctadien}] Ni$ $[\alpha\text{-uroquinón}]$ y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 60 minutos. Producto de reacción formado: 14 ml. Com-



posición del producto: 81,6 % de olefinas C₆ (de las que 1,0 % es 4-metilpenteno-1, 5,4 % es 4-metilpenteno-2-cis, 44,2 % es 4-metilpenteno-2-trans, 0,2 % es 2-metilpenteno-1, 4,8 % es hexeno-3-cis/trans, 15,3 % es hexeno-2-trans, 23,0 % es 2-metilpenteno-2, 4,2 % es hexeno-2-cis y 1,9 % es 2,3-dimetilbuteno-2); 18,4 % de olefinas C₉ y superiores.

Ejemplo 32.- En un autoclave de 1 litro, resistente a los ácidos, puesto bajo vacío, se introdujeron 80,7 mg de Ni₂PCl₃7₄. El autoclave estaba equipado con un agitador magnético y la temperatura de la mezcla de reacción fué ajustada utilizando termostatos de circulación de agua. A la temperatura ambiente, 160,3 g de buteno-2 fueron succionados o aspirados dentro del autoclave procedentes de una bomba. La temperatura en el líquido fué ajustada a 40 ± 0,5° C, que se mantuvo durante todo el experimento. 2,5 g de eteno fueron introducidos a presión dentro del autoclave hasta una presión de 1 atmósfera. Un tubo bomba de acero resistente a los ácidos de 30 ml, que contenía 268,5 mg de tri-n-butilfosfina + 0,676 g de dicloruro de monoetil aluminio disueltos en 14,7 g de clorobenceno, y con eteno introducido a presión hasta una presión de 6 atmósferas, fué montado previamente sobre un tubo de entrada en el autoclave. Se inició el experimento introduciendo a presión el contenido del tubo bomba de acero en el autoclave, al mismo tiempo que se hacía pasar simultáneamente eteno dentro de la mezcla de reacción a la velocidad de 1 litro en condiciones normales por minuto. La velocidad de alimentación fué mantenida constante durante todo el experimento.

Después de un tiempo de reacción de 30 minutos, se tomó una muestra de la mezcla de reacción para su análisis.



Se encontró que tenía la siguiente composición: 71,0 % de olefinas C_4 , 25,1 % de olefinas C_6 y 3,9 % de olefinas C_8 y superiores. Se interrumpió el experimento después de 120 minutos y la mezcla de reacción fué analizada. Producto de reacción formado: 312,6 g. Composición del producto: 55,1 % de olefinas C_4 (de las que 2,8 % es buteno-1, 67,9 % es buteno-2-trans y 29,3 % es buteno-2-cis); 39,4 % de olefinas C_6 (de las que 2,9 % es hexeno-3-cis/trans, 8,3 % es hexeno-2-trans, 2,8 % es hexeno-2-cis, 0,6 % es 3-metil-penteno-1, 18,5 % es 2-etilbuteno-1, 22,8 % es 3-metilpenteno-2-trans y 44,1 % es 3-metil penteno-2-cis); 5,5 % de olefinas C_8 y superiores.

Ejemplo 33.- Temperatura: 20° C. Presión: 2 atmósferas. Disolvente: 25 ml de clorobenceno. Monómero: Propeno. Catalizador: 3,8 mg de ciclopentadienil-Ni-nitrosilo, 32,8 mg de trifenilfosfina y 63,5 mg de dicloruro de monoetilaluminio. Tiempo de reacción: 30 minutos. Producto de reacción formado: 8 ml. Composición del producto: 96,9 % de olefinas C_6 (de las que 0,7 % es 4-metilpenteno-1, 1,2 % es 4-metilpenteno-2-cis, 8,5 % es 2,3-dimetilbuteno-1, 17,8 % es 4-metilpenteno-2-trans, 9,3 % es 2-metilpenteno-1, 4,0 % es hexeno-3-cis/trans, 10,6 % es hexeno-2-trans, 41,2 % es 2-metilpenteno-2, 3,8 % es hexeno-2-cis y 2,9 % es 2,3-dimetilbuteno-2); 3,1 % de olefinas C_8 y superiores.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Noruega el 24 de Septiembre de 1.966 con el número 164.870 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

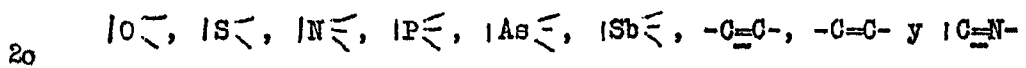
345341



N O T A

5 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:

10 1.ª.- Un procedimiento para la preparación de monocolefinas dentro del margen de C₄ a C₃₀, que tienen un alto contenido de beta-olefinas, caracterizado por hacer reaccionar olefinas del margen de C₂ a C₁₅ en la presencia de un sistema catalizador formado por compuestos de los tipos: Me(L)_n y/o Me(X)(L)_m, en que Me es un metal del octavo grupo secundario de la Tabla Periódica, X es un equivalente de ácido o un radical orgánico negativamente cargado, L es CO, NO y/o un ligando neutro monofuncional, bifuncional o polifuncional unido por coordinación a Me, preferiblemente a través de uno o más de los siguientes grupos funcionales:



n es 1 a 6 y m es 1 a 5, en combinación con un ácido de Lewis en la forma de un compuesto de los metales de los grupos segundo y/o tercero de la Tabla Periódica, si se desea en la presencia de una base de Lewis de los elementos de los grupos principales quinto y/o sexto de la Tabla Periódica, siendo añadida dicha base de Lewis tal como está y/o en la forma de compuestos de adición con los componentes del catalizador antes mencionados, a una temperatura preferiblemente no superior a 150° C.

30 2.ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación

29 NOV 1967

1, caracterizado por que Me es níquel, cobalto y/o rodio, y el ácido de Lewis es un compuesto del tipo $Be(R)_a (Y)_{2-a}$ y/o $Al(R)_b (Y)_{3-b}$ en que R es hidrógeno y/o un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, Y es un radical de ácido monobásico, preferiblemente halógeno y/o -OR, -SR, -NR₂ o -PR₂ en que R tiene el mismo significado que anteriormente, a es 1 ó 2, y b es 0 a 2, y la base de Lewis, que está presente posiblemente, es un compuesto de fósforo trivalente.

10 3ª.- Un procedimiento para la preparación de monoolefinas.

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

15 Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22.11.67
P. A.
Alberto de Ezabara

345341