



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 958 T2** 2006.08.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 450 949 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 958.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/36468**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 803 976.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/045555**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **05.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 37/16** (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/30 (2006.01)

C07F 15/04 (2006.01)

C07C 253/10 (2006.01)

C01G 53/09 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

994102 **26.11.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**CHU, A., Luis, Forsyth, US; HERRON, Norman,
Newark, US; MOLOY, G., Kenneth, Hockessin, US;
CLARKSON, M., Lucy, Kennett Square, US;
MCKINNEY, J., Ronald, Wilmington, US; TEKIE,
Zeru, Beaumont, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES NICKEL/PHOSPHORLIGAND-KATALYSATORS FÜR
DIE OLEFIN HYDROCYANIERUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung eines Hydrocyanierungskatalysators, der ein Komplex von Nickel und einer zweizähligen Phosphorverbindung ist.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Es ist auf dem Fachgebiet bekannt, daß Komplexe von Nickel mit phosphorhaltigen Liganden als Katalysatoren in Hydrocyanierungsreaktionen verwendbar sind. Von derartigen Komplexen, die einzählige Phosphite verwenden, ist bekannt, daß sie die Hydrocyanierung von Butadien katalysieren, wobei ein Gemisch von Pentennitrilen hergestellt wird. Diese Katalysatoren sind auch in der anschließenden Hydrocyanierung von Pentennitrilen verwendbar, wobei Adiponitril, ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Nylon, hergestellt wird. Es ist weiter bekannt, daß zweizählige Phosphit- und Phosphinit-Liganden verwendet werden können, um auf Nickel basierende Katalysatoren zu erzeugen, um derartige Hydrocyanierungsreaktionen durchzuführen.

[0003] Die US-Patentschrift 3903120 offenbart ein Verfahren zum Herstellen nullwertiger Nickelkomplexe durch Umsetzen von elementarem Nickel mit einem einzähligen Phosphorliganden der Formel PZ_3 , wobei Z eine Alkyl- oder Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Aryloxygruppe, ist. Das Verfahren verwendet feinzerteiltes elementares Nickel und wird vorzugsweise in Anwesenheit eines Nitrillösungsmittels ausgeführt. Es wird gelehrt, daß die Reaktion in Anwesenheit von überschüssigem Liganden durchzuführen ist.

[0004] Die US-Patentschrift 3846461 offenbart ein Verfahren zum Herstellen nullwertiger Nickelkomplexe von Triorganophosphiten durch Umetzen von Triorganophosphitverbindungen mit Nickelchlorid in Anwesenheit eines feinzerteilten reduzierenden Metalls, welches elektropositiver als Nickel ist, und in Anwesenheit eines Promotors, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus NH_3 , NH_4X , $Zn(NH_3)_2X_2$ und Gemischen von NH_4X und ZnX_2 , wobei X ein Halogenid ist. Zu reduzierenden Metallen gehören Na, Li, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb und Th, wobei Zn bevorzugt wird.

[0005] Die US-Patentschrift 5523453 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von Nickel-Hydrocyanierungskatalysatoren, die zweizählige Phosphorliganden enthalten. Nullwertige Nickelverbindungen, die Liganden enthalten, die durch den zweizähligen Phosphorliganden ersetzt werden können, sind ein bevorzugter Ausgangsstoff von Nickel. Zwei derartige Verbindungen sind $Ni(COD)_2$, wo COD 1,5-Cyclooctadien ist, und $(oTTP)_2Ni(C_2H_4)$, wo oTTP $P(O\text{-}ortho\text{-}C_6H_4CH_3)_3$ ist. Alternativ können zweiwertige Nickelverbindungen mit reduzierenden Mitteln kombiniert werden, um einen geeigneten Nickelausgangsstoff herzustellen. In dem letzteren Verfahren zum Herstellen des Katalysators nimmt die Katalysatorerzeugungsgeschwindigkeit zu, wenn die Temperatur der Katalysatorherstellung zunimmt, aber die Menge von Zersetzungsprodukt nimmt ebenfalls zu. Demgemäß gibt es einen Bedarf auf dem Fachgebiet für ein Verfahren, das hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und niedrige Zersetzung erlaubt.

[0006] Die Parallelanmeldung WO 03/045552 (EP 1448298), die das gleiche Prioritätsdatum wie die vorliegende Anmeldung hat, offenbart ethylenisch ungesättigte, phosphorhaltige, zweizählige Liganden (Monomere) und polymere Derivate davon sowie Verfahren zum Herstellen derselben.

[0007] Die Parallelanmeldung WO 03/046049 (EP 1448668), die das gleiche Prioritätsdatum wie die vorliegende Anmeldung hat, offenbart eine polymere phosphorhaltige Zusammensetzung, hergestellt durch Erhitzen in Anwesenheit eines Initiators, vorzugsweise eines Radikalinitiators, und gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Comonomere, mindestens eines substituierten phosphonylierten 2,2'-Dihydroxyl-1,1'-biphenyls oder mindestens eines substituierten 2,2'-Dihydroxyl-1,1'-biphenyls.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines Hydrocyanierungskatalysators durch Inkontaktbringen eines zweizähligen phosphorhaltigen Liganden mit Nickelchlorid in Anwesenheit eines Nitrillösungsmittels und eines reduzierenden Metalls, welches elektropositiver als Nickel ist, wobei das Nickelchlorid in molarem Überschuß in bezug auf das reduzierende Metall ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden, indem Nickelchlorid mit einem zweizähligen phosphorhaltigen Liganden in Anwesenheit eines reduzierenden Metalls in Kontakt gebracht wird, wobei das Nickelchlorid in molarem Überschuß in bezug auf das reduzierende Metall ist. Das reduzierende Metall kann ein beliebiges Metall sein, welches elektropositiver als Nickel ist. Zu derartigen Metallen gehören Na, Li, K, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb und Th. Am meisten bevorzugt sind Fe und Zn. Das reduzierende Metall (nachstehend „MET“) ist vorzugsweise feinzerteilt. Der Ausdruck „feinzerteilt“ bedeutet, daß das Metall eine Teilchengröße von weniger als 20 Mesh hat.

[0010] Überraschenderweise ist die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen unabhängig von der Konzentration des phosphorhaltigen Liganden oder der Menge von reduzierendem Metall, sondern hängt vielmehr von der Menge von vorhandenem NiCl_2 und der Reaktionstemperatur ab. Dementsprechend vergrößert Vergrößern der Menge von NiCl_2 die Reaktionsgeschwindigkeit. Da unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere Zersetzung, mit der Temperatur zunehmen, kann die Verwendung von überschüssigem Nickelchlorid zur Erhöhung der Katalysatorerzeugungsgeschwindigkeit eine Verringerung der Reaktionstemperatur erlauben, was unerwünschte Nebenreaktionen verringert. Die Reaktion wird gewöhnlich derart ausgeführt, daß das reduzierende Metall das begrenzende Reagenz ist. Mit anderen Worten wird die Menge des NiCl_2 , die zum Katalysator umgewandelt wird, durch die Menge von zugesetztem reduzierenden Metall gesteuert.

[0011] Der Ausgangsstoff von Nickel für diese Erfindung ist vorzugsweise Nickel(II)-chlorid, NiCl_2 . Entweder hydratisierte oder wasserfreie Formen von NiCl_2 können verwendet werden. Wasserfreies NiCl_2 wird bevorzugt, um die hydrolytische Zersetzung des Liganden zu minimieren. Der Ausdruck „wasserfrei“ bedeutet, daß das Nickelchlorid weniger als 2 Gew.-% Wasser enthält. Nickelchlorid, das 1% oder weniger Wasser enthält, wird bevorzugt. Wasserfreies Nickelchlorid kann erhalten werden, indem hydratisierte Formen von NiCl_2 auf Temperaturen von etwa 200°C bis etwa 240°C erhitzt werden. Erhitzen des NiCl_2 über etwa 240°C erzeugt NiCl_2 , das in der Katalysatorherstellung weniger aktiv ist und nicht bevorzugt wird. Außerdem erzeugt Erhitzen des NiCl_2 für einen verlängerten Zeitraum ebenfalls ein Produkt mit niedrigerer Reaktivität. Dementsprechend sollte das NiCl_2 nicht für mehr als etwa 12 Stunden über etwa 200°C erhitzt werden.

[0012] Der Ausdruck „hydratisiertes NiCl_2 “ bedeutet NiCl_2 , das 2 Gew.-% oder mehr Wasser enthält. Zu Beispielen von hydratisiertem NiCl_2 gehören das Dihydrat, das Hexahydrat und wässrige Lösungen von NiCl_2 . Bevorzugte Ausgangsstoffe zum Herstellen von wasserfreiem NiCl_2 sind das Hexahydratprodukt und eine wässrige Lösung. NiCl_2 als wässrige Lösung wird besonders bevorzugt. Die wässrige Lösung ist im Handel als wässrige Lösung mit ungefähr 29 Gewichtsprozent NiCl_2 erhältlich. Es wird jedoch angenommen, daß die Erfindung nicht auf diesen Gewichtsprozentsatz begrenzt ist und daß wässrige Lösungen mit unterschiedlichen Gewichtsprozent NiCl_2 funktionieren werden. Aus praktischen Gründen enthält die bevorzugte wässrige Lösung 20 bis 31 Gewichtsprozent NiCl_2 . Die untere Grenze ist auf die Kosteneffektivität der Dehydratisierung einer verdünnten Lösung zurückzuführen. Die obere Grenze ist auf die Löslichkeit von NiCl_2 bei Umgebungstemperatur zurückzuführen, ist besonders auf die Ausfällung von $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ zurückzuführen.

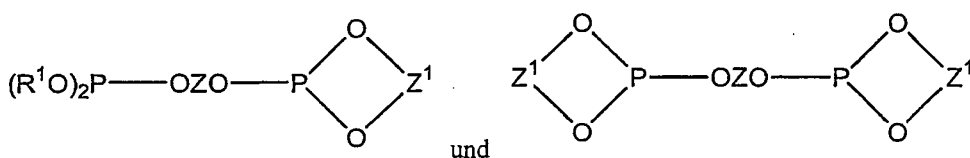
[0013] Ein bevorzugtes Verfahren zum Trocknen von hydratisiertem NiCl_2 ist es, zuerst das NiCl_2 durch Sprüh- oder Schnelltrocknen zu trocknen und dann das resultierende Produkt durch thermisches Trocknen weiter zu trocknen. Eine Anzahl von Typen von Sprüh- oder thermischen Trocknern ist dem Fachmann bekannt. Es ist bekannt, daß im Handel mit Trocknern Trockner mit pneumatischer Förderung und Schnelltrockner eine austauschbare Terminologie sind. Die Wahl, welcher Typ zu verwenden ist, ist nicht kritisch. Beispiele von Sprühtrocknern haben Parallelströmung, Gegenstrom und Mischströmung. In diesem bevorzugten Verfahren sollte der Sprühtrockner eine Austrittstemperatur von 120 bis 150°C, vorzugsweise 130 bis 135°C, haben. Die mittlere Verweilzeit der Hitzeeinwirkung mit dem Sprühtrockner sollte 1 bis 75 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 45 Sekunden, betragen. Das resultierende Produkt ist typischerweise das Dihydratprodukt, das ungefähr 22 Gewichtsprozent Wasser enthält.

[0014] Im Anschluß an das Sprüh- oder Schnelltrocknen wird das Produkt vorzugsweise durch thermisches Trocknen weiter getrocknet. Die Wahl des Trocknertyps ist nicht kritisch. Das thermische Trocknen kann durch direktes oder indirektes Trocknen, wobei die Wärme hauptsächlich durch Leitung oder Konvektion geschieht, erfolgen. Thermisches Trocknen kann unter vermindertem Druck oder mit einem Strom von trockenem Inertgas erfolgen. Aus ökonomischen Gründen ist das trockene Inertgas vorzugsweise Stickstoff. Thermisches Trocknen sollte bei einer Temperatur zwischen etwa 200 und etwa 240°C erfolgen. Die Zeit des Trocknens sollte etwa 12 Stunden nicht überschreiten.

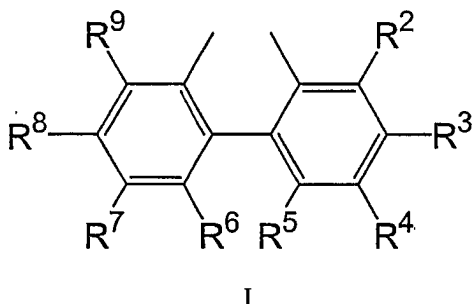
[0015] Die Katalysatorerzeugungsreaktion wird in Anwesenheit eines Nitrillösungsmittels, vorzugsweise 3-Pentennitril oder 2-Methylbutennitril, ausgeführt. Die Konzentration des Liganden kann von etwa 1 Gew.-% bis 90 Gew.-% reichen. Aus praktischen Gründen ist der bevorzugte Bereich der Ligandenkonzentration 5% bis 50%. Die Menge von reduzierendem Metall (MET) wird durch die gewünschte Konzentration von Nickelkatalysatorprodukt bestimmt. Die bevorzugte Menge von reduzierendem Metall (MET) fällt im allgemeinen in den Bereich von 0,1% bis 5% der Reaktionsmasse. Die Menge von NiCl_2 ist in molarem Überschuß zu dem reduzierenden Metall. Das Molverhältnis von NiCl_2 zu MET reicht von 1,1:1 bis 100:1. Das bevorzugte Verhältnis von NiCl_2 :MET reicht von 2:1 bis 50:1. Die Reaktionstemperatur kann von 0°C bis 120°C reichen. Der bevorzugte Temperaturbereich ist von der NiCl_2 -Form abhängig. Hydratisierte Formen von NiCl_2 reagieren bei tieferen Temperaturen schneller als wasserfreies NiCl_2 . Für $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist der bevorzugte Temperaturbereich 0°C bis 60°C und ist der am meisten bevorzugte Bereich 25°C bis 50°C. Für wasserfreies NiCl_2 ist der bevorzugte Temperaturbereich 30°C bis 100°C und ist der am meisten bevorzugte Bereich 50°C bis 90°C. Die Reaktion kann innerhalb eines breiten Druckbereichs durchgeführt werden. Aus praktischen Gründen reicht der bevorzugte Druck von etwa 5 psia bis 50 psia (34 bis 340 kPa). Die Reaktion kann in chargenmäßiger oder kontinuierlicher Form durchgeführt werden.

[0016] Geeignete Liganden für die vorliegenden Erfindung sind zweizählige phosphorhaltige Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus zweizähligen Phosphiten, zweizähligen Phosphiniten und zweizähligen Phosphinen. Die am meisten bevorzugten Liganden sind zweizählige Phosphitliganden.

[0017] Die am meisten bevorzugten zweizähligen Phosphitliganden haben die folgenden Strukturformeln:



[0018] In diesen Formeln ist R^1 Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren C_1 - bis C_{12} -Alkyl- oder C_1 - bis C_{12} -Alkoxygruppen; oder Naphthyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren C_1 - bis C_{12} -Alkyl- oder C_1 - bis C_{12} -Alkoxygruppen; und sind Z und Z^1 unabhängig aus den Gruppen, bestehend aus den Strukturformeln I, II, III und IV, ausgewählt:



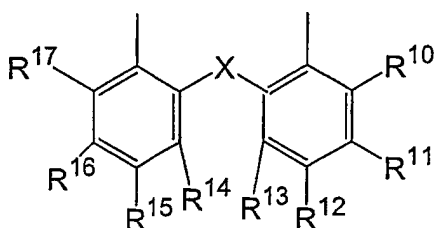
wobei:

R^2 und R^9 gleich sind und aus H, C_1 - bis C_{12} -Alkyl und C_1 - bis C_{12} -Alkoxy ausgewählt sind;

R^3 und R^8 gleich sind und aus H, C_1 - bis C_{12} -Alkyl und C_1 - bis C_{12} -Alkoxy ausgewählt sind;

R^4 und R^7 gleich sind und aus H, C_1 - bis C_{12} -Alkyl und C_1 - bis C_{12} -Alkoxy ausgewählt sind;

R^5 und R^6 gleich sind und aus H, C_1 - bis C_{12} -Alkyl und C_1 - bis C_{12} -Alkoxy ausgewählt sind;



wobei:

X O, S oder CH(R¹⁸) ist;

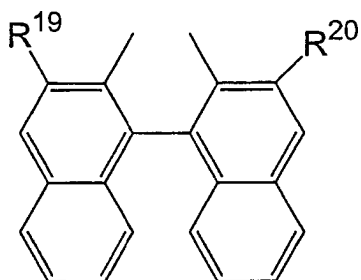
R¹⁰ und R¹⁷ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R¹¹ und R¹⁶ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R¹² und R¹⁵ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R¹³ und R¹⁴ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind; und

R¹⁸ H oder C₁- bis C₁₂-Alkyl ist;

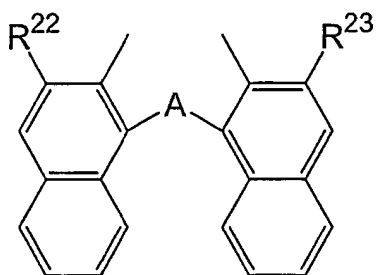


III

wobei:

R¹⁹ und R²⁰ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy; und CO₂R²¹ ausgewählt sind;

R²¹ C₁- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen, ist. Die Arylgruppen sind vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl.



IV

wobei:

A O, S, CH(R²⁴) ist;

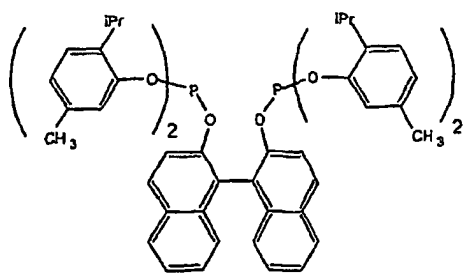
R²² und R²³ gleich sind und aus H und CO₂R²⁵ ausgewählt sind;

R²⁴ H oder C₁- bis C₁₂-Alkyl ist;

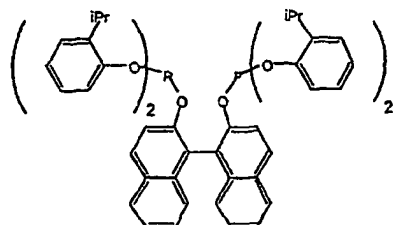
R²⁵ C₁- bis C₁₂-Alkyl ist.

[0019] In den vorstehenden Strukturformeln können die C₁- bis C₁₂-Alkyl- und C₁- bis C₁₂-Alkoxygruppen gerade Ketten oder verzweigt sein.

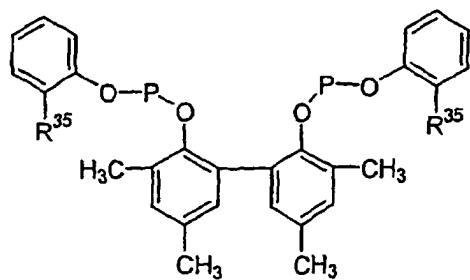
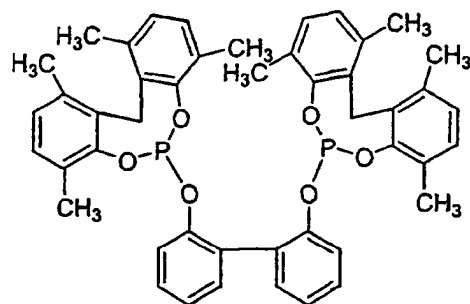
[0020] Zu Beispielen von Diorganophosphitverbindungen, die durch das vorliegende Verfahren hergestellt werden können, gehören diejenigen mit den nachstehend gezeigten Formeln V bis XXVI.



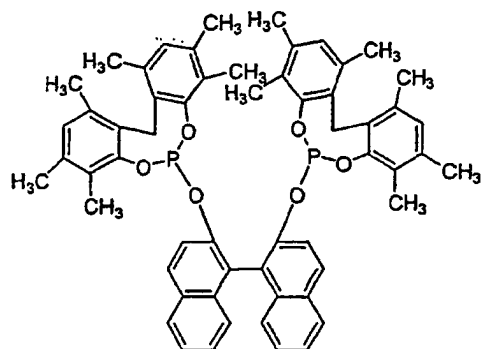
V (wo iPr Isopropyl ist)



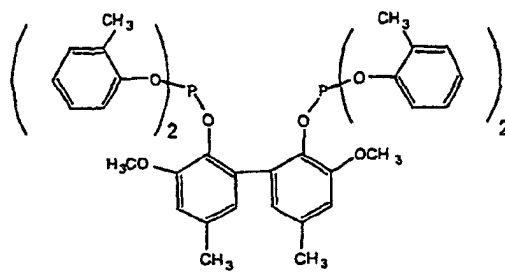
VII (wo iPr Isopropyl ist)

IX (wo R³⁵ Methyl, Ethyl oder Isopropyl ist)

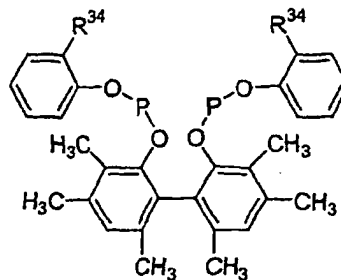
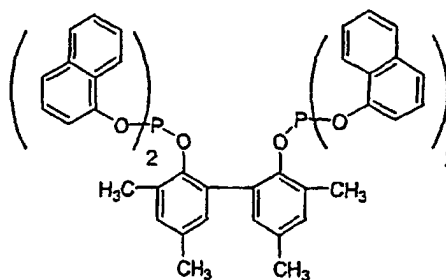
XI



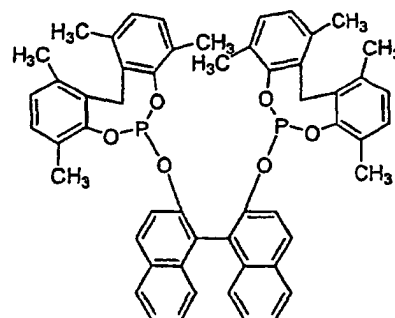
XIII



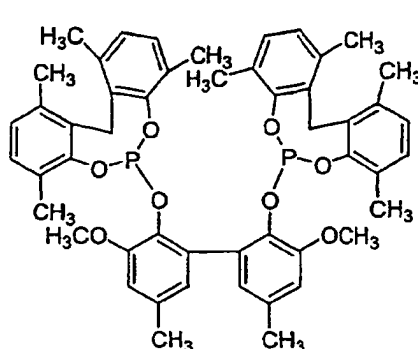
VI

VIII (wo R³⁴ Methyl oder Ethyl ist)

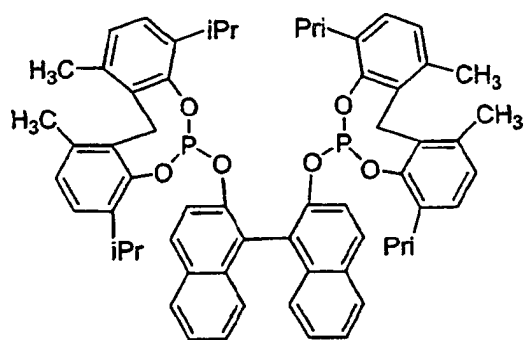
X



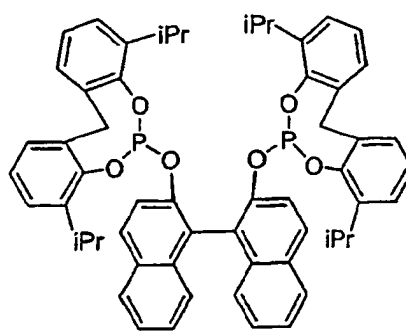
XII



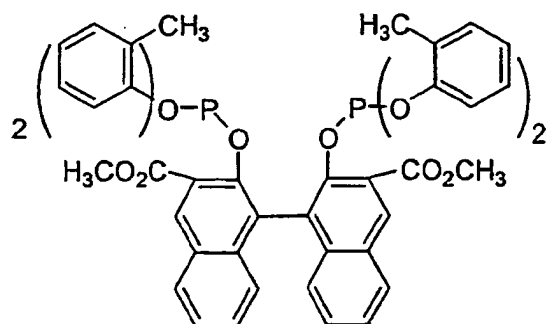
XIV



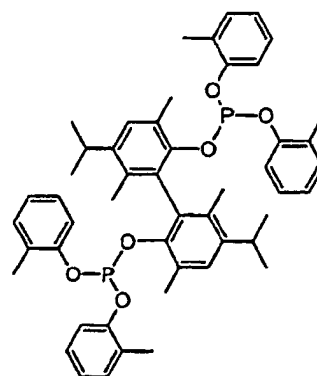
XV (wo iPr Isopropyl ist)



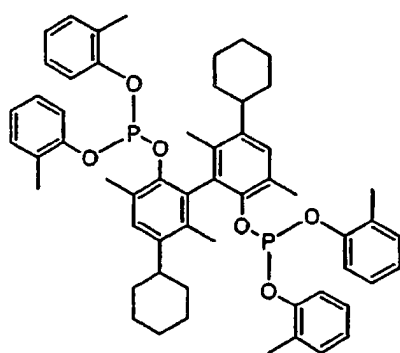
XVI (wo iPr Isopropyl ist)



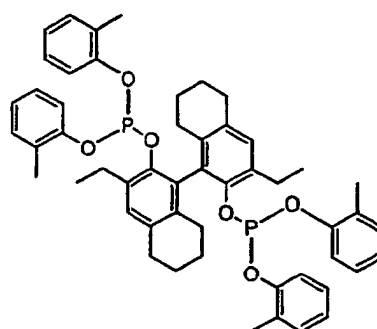
XVII



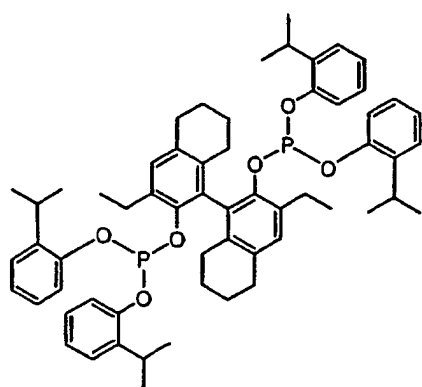
XVIII



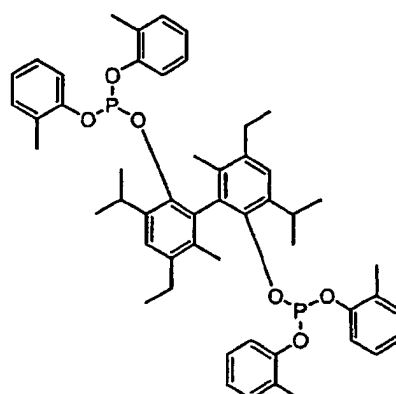
XIX



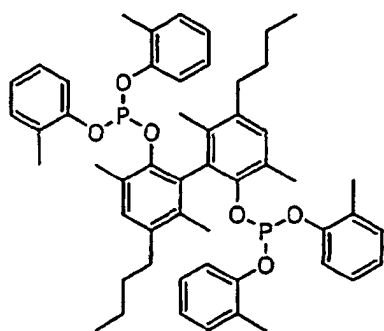
XX



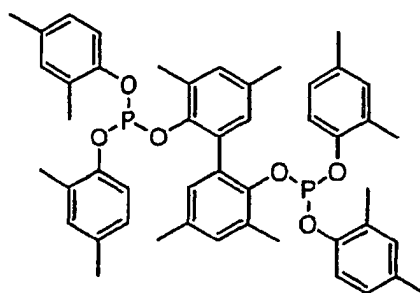
XXI



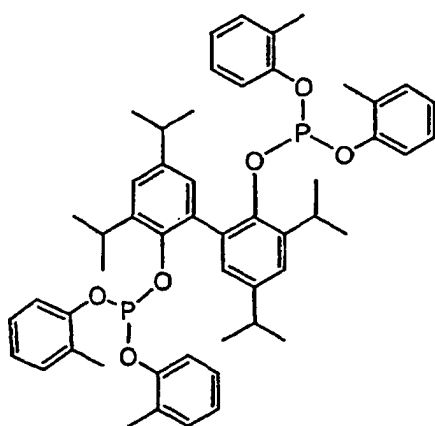
XII



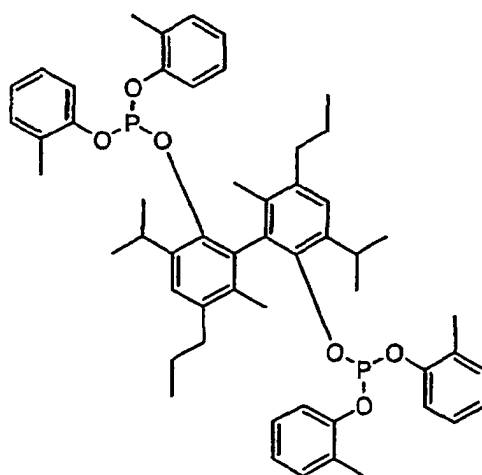
XXIII



XXIV



XXV



XXVI

[0021] Geeignete zweizählige Phosphite sind von dem Typ, der in den US-Patentschriften 5512695, 5512696, 5663369 und 5723641 offenbart ist. Geeignete zweizählige Phosphinite sind von dem Typ, der in den US-Patentschriften 5523453 und 5693843 offenbart ist.

[0022] Die Reaktion kann derart in einer Weise ausgeführt werden, daß unumgesetztes überschüssiges NiCl_2 durch Filtration oder Zentrifugation von dem Reaktionsprodukt abgetrennt werden kann. Das gesammelte überschüssige Nickelchlorid kann dann in einen Reaktor für die Katalysatorherstellung zurückgeführt werden.

BEISPIELE

[0023] Die Erfindung wird durch die folgenden nicht begrenzenden Beispiele veranschaulicht. In den folgenden Beispielen ist in jeder Reaktion das reduzierende Metall das begrenzende Reagenz und deshalb wird das Ausmaß der Reaktion (die Umwandlung) als Prozentsatz des umgesetzten reduzierenden Metalls ausgedrückt. Wenn nicht anderweitig vermerkt wird das Ausmaß der Reaktion (die Umwandlung) durch Analysieren auf die Menge von aktivem Nickel bestimmt, die durch die Katalysatorsynthesereaktion hergestellt wird. Die Analyse wird ausgeführt, indem ein feststoffreies Aliquot der Reaktionslösung mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) behandelt wird, welches einen stabilen Nickelkomplex, $(\text{Ligand})\text{Ni}(\text{DMAD})$, bildet und quantitativ durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) auf diesen Komplex analysiert wird.

[0024] Die Beispiele 1–6 und 11–18 verwenden wasserfreies NiCl_2 , wie es in Beispiel 20 hergestellt wird. Das in den Beispielen 7–10 verwendete $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde hergestellt, indem Nickelchloridhexahydrat unter vermindertem Druck auf etwa 130°C erhitzt wurde.

[0025] Die Beispiele 1–6 veranschaulichen, daß die Geschwindigkeit der Katalysatorsynthesereaktion von der Menge an wasserfreiem NiCl_2 abhängt, die in die Reaktion eingetragen wird.

BEISPIEL 1

[0026] Ein 100-ml-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, wurde unter der Decke einer Stickstoffatmosphäre mit 3-Pentennitril (80 ml; 830 mmol), Ligand V (18 g; 19 mmol), NiCl_2 (3,22 g; 24,8 mmol) und Zinkpulver (0,61 g; 9,3 mmol) gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Stunden bei 100°C gerührt

und alle 30 Minuten wurden zur Analyse Proben gezogen. Nach 2 Stunden waren 70% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt und nach 3 Stunden waren mehr als 95% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

BEISPIEL 2

[0027] Eine Reaktion wurde in der Weise von Beispiel 1 ausgeführt, außer daß die eingefüllte Menge von NiCl_2 (1,61 g; 12,4 mmol) halb so groß war. Nach 2 Stunden waren etwa 37% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt und nach 3 Stunden waren etwa 60% Umwandlung von NiCl_2 zu Katalysator erfolgt.

[0028] In den folgenden Beispielen 3 bis 10 wurde ein Katalysatorausgangsstoff, der an aktivem Nickel verarmt war, genannt „Kreislaufkatalysator“, wieder eingefüllt. In diesen Fällen enthielt der „Kreislaufkatalysator“ 11 Gewichtsprozent (Gew.-%) Ligand V in 3-Pentennitril.

BEISPIEL 3

[0029] Ein 100-ml-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, wurde unter der Decke einer Stickstoffatmosphäre mit Kreislaufkatalysator (100 g, enthaltend 11 Gew.-% Ligand V), NiCl_2 (1,21 g; 9,3 mmol) und Zinkpulver (0,61 g; 9,3 mmol) gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 Stunden bei 80°C gerührt und alle 30 Minuten wurden zur Analyse Proben gezogen. Nach 4 Stunden waren weniger als 2% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

BEISPIEL 4

[0030] Eine Reaktion wurde in der Weise von Beispiel 3 ausgeführt, außer daß die eingefüllte Menge von NiCl_2 (2,42 g; 18,6 mmol) zweimal so groß wie in Beispiel 3 war. Nach 4 Stunden waren 35% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

BEISPIEL 5

[0031] Eine Reaktion wurde in der Weise von Beispiel 3 ausgeführt, außer daß die eingefüllte Menge von NiCl_2 (4,84 g; 37,2 mmol) vier Mal so groß wie in Beispiel 3 war. Nach 4 Stunden waren 75% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

BEISPIEL 6

[0032] Eine Reaktion wurde in der Weise von Beispiel 3 ausgeführt, außer daß die eingefüllte Menge von NiCl_2 (7,26 g; 56,0 mmol) sechs Mal so groß wie in Beispiel 3 war. Nach 2 Stunden waren 77% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt und nach 4 Stunden waren 83% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

[0033] Die folgenden Beispiele 7 bis 10 zeigen, daß die Verwendung von hydratisiertem NiCl_2 ($\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) die gleiche Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Nickelchloridkonzentration wie die von wasserfreiem NiCl_2 erzeugt, aber bei einer niedrigeren Temperatur.

BEISPIEL 7

[0034] Ein 100-ml-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, wurde unter der Decke einer Stickstoffatmosphäre mit Kreislaufkatalysator (100 g, enthaltend 11 Gew.-% Ligand V), $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,21 g; 7,3 mmol) und Zinkpulver (0,61 g; 9,3 mmol) gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 25°C für 4 Stunden gerührt und alle 30 Minuten wurden zur Analyse Proben gezogen. Nach 4 Stunden waren etwa 13% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

BEISPIEL 8

[0035] Eine Reaktion wurde in der Weise von Beispiel 7 ausgeführt, außer daß die eingefüllte Menge von $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,42 g; 14,6 mmol) zweimal so groß wie in Beispiel 7 war. Nach 4 Stunden waren 27% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

BEISPIEL 9

[0036] Eine Reaktion wurde in der Weise von Beispiel 7 ausgeführt, außer daß die eingefüllte Menge von $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4,84 g; 29,2 mmol) vier Mal so groß wie in Beispiel 7 war. Nach 4 Stunden waren 93% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

BEISPIEL 10

[0037] Eine Reaktion wurde in der Weise von Beispiel 7 ausgeführt, außer daß die eingefüllte Menge von $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7,26 g; 43,8 mmol) sechs Mal so groß wie in Beispiel 7 war. Nach 30 Minuten waren mehr als 95% Umwandlung von NiCl_2 zum Katalysator erfolgt.

[0038] Das Vergleichsbeispiel 1 veranschaulicht, daß Vergrößern des Molverhältnisses des reduzierenden Metalls relativ zu NiCl_2 die Reaktionsgeschwindigkeit nicht vergrößert. In diesem Beispiel ist NiCl_2 das begrenzen Reagenz und das Ausmaß der Reaktion wird als die Umwandlung von NiCl_2 angegeben. Das NiCl_2 war dasjenige, das in Beispiel 20 hergestellt wurde.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0039] Eine Lösung des „Kreislaufkatalysators“ (9 Gramm mit 30 Gew.-% Ligand V) wurde mit NiCl_2 (0,11 Gramm) und Zink (0,10 g) behandelt. Das Gemisch wurde gerührt und auf etwa 100°C erhitzt. Die Analyse einer klarflüssigen Probe nach 2 Stunden enthüllte 54% Umwandlung des NiCl_2 . In ähnlicher Weise ausgeführte Reaktionen, außer daß das eingefüllte Zink 0,20 Gramm bzw. 0,40 Gramm ausmachte, führten zu Umwandlungen von 54% bzw. 50%.

[0040] Die folgenden Beispiele 11 bis 17 zeigen, daß das Verfahren der vorliegenden Erfindung auf weitere phosphorhaltige Liganden anwendbar ist und daß die gleichen Wirkungen beobachtet werden, wenn Eisen als reduzierendes Mittel verwendet wird. In diesen Beispielen wurde das Ausmaß der Reaktion bestimmt, indem Nickel in Lösung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) gemessen wurde.

BEISPIEL 11

[0041] Eine Lösung von Ligand XXIV wurde durch Lösen von 2,497 Gramm von Ligand XXIV in 24,008 Gramm trockenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (13,0 Gramm) wurde mit wasserfreiem NiCl_2 (1,22 Gramm) und Zink (0,102 Gramm) gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 80°C erhitzt. Die Analyse einer klaren nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 56% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß nur 0,20 Gramm NiCl_2 in das Gemisch eingetragen wurden, wurden nach 2 Stunden nur 10% Umwandlung gefunden.

BEISPIEL 12

[0042] Eine Lösung von Ligand XXI wurde durch Lösen von 3,03 Gramm von Ligand XXI in 24,16 Gramm trockenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (13,38 Gramm) wurde mit 1,20 Gramm wasserfreiem NiCl_2 und 0,10 Gramm Zink gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 81°C erhitzt. Die Analyse einer klaren nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 41% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß nur 0,20 Gramm NiCl_2 in das Gemisch eingetragen wurden, wurden nach 2 Stunden nur 10% Umwandlung gefunden.

BEISPIEL 13

[0043] Eine Lösung von Ligand XVIII wurde durch Lösen von 2,59 Gramm von Ligand XVIII in 24,0 Gramm trockenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (13,38 Gramm) wurde mit 1,20 Gramm wasserfreiem NiCl_2 und 0,10 Gramm Zink gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 80°C erhitzt. Die Analyse einer klaren, nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 73% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß nur 0,20 Gramm NiCl_2 in das Gemisch eingetragen wurden, wurden nach 2 Stunden nur 14% Umwandlung gefunden.

BEISPIEL 14

[0044] Eine Lösung von Ligand XIX wurde durch Lösen von 2,85 Gramm von Ligand XIX in 24,0 Gramm tro-

ckenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (13,4 Gramm) wurde mit 1,20 Gramm wasserfreiem NiCl_2 und 0,10 Gramm Zink gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 78°C erhitzt. Die Analyse einer klaren, nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 38% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß nur 0,20 Gramm NiCl_2 in das Gemisch eingetragen wurden, wurden nach 2 Stunden nur 10% Umwandlung gefunden.

BEISPIEL 15

[0045] Eine Lösung von Ligand XX wurde durch Lösen von 2,67 Gramm von Ligand XX in 24,0 Gramm trockenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (13,0 Gramm) wurde mit 1,23 Gramm wasserfreiem NiCl_2 und 0,10 Gramm Zink gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 81°C erhitzt. Die Analyse einer klaren nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 59% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß nur 0,20 Gramm NiCl_2 in das Gemisch eingetragen wurden, wurden nach 2 Stunden nur 10% Umwandlung gefunden.

BEISPIEL 16

[0046] Eine Lösung von Ligand XXV wurde durch Lösen von 2,68 Gramm von Ligand XXV in 24,0 Gramm trockenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (13,1 Gramm) wurde mit 1,20 Gramm wasserfreiem NiCl_2 und 0,10 Gramm Zink gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 81°C erhitzt. Die Analyse einer klaren, nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 45% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß Eisenpulver (0,43 Gramm) an Stelle von Zink in das Gemisch eingetragen wurde, wurden nach 2 Stunden 34% Umwandlung gefunden.

BEISPIEL 17

[0047] Eine Lösung von Ligand XXVI wurde durch Lösen von 2,77 Gramm von Ligand XXVI in 24,0 Gramm trockenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (12,6 Gramm) wurde mit 1,20 Gramm wasserfreiem NiCl_2 und 0,10 Gramm Zink gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 80°C erhitzt. Die Analyse einer klaren, nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 37% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß Eisenpulver (0,42 Gramm) an Stelle von Zink in das Gemisch eingetragen wurde, wurden nach 2 Stunden 38% Umwandlung gefunden.

BEISPIEL 18

[0048] Eine Lösung von Ligand V wurde durch Lösen von 3,03 Gramm von Ligand V in 24,0 Gramm trockenem 3-Pentennitril hergestellt. Ein Aliquot dieser Lösung (13,3 Gramm) wurde mit 1,20 Gramm wasserfreiem NiCl_2 und 0,44 Gramm Eisen gemischt. Das Gemisch wurde gerührt und auf eine Temperatur von etwa 81°C erhitzt. Die Analyse einer klaren, nur flüssigen Probe, die nach 2 Stunden genommen wurde, enthüllte 16% Umwandlung. In einer ähnlichen Reaktion, außer daß nur 0,2 Gramm NiCl_2 in das Gemisch eingetragen wurden, wurden nach 2 Stunden nur 7% Umwandlung gefunden.

[0049] Die Beispiele 19–24 demonstrieren bevorzugte Verfahren zum Trocknen von NiCl_2 . Die Vergleichsbeispiele 2–3 werden zum Vergleich mit der vorliegenden Erfindung vorgelegt und zeigen, daß Überhitzen während des Trocknens zu einem weniger reaktiven Material führt. Die Analyse der „BET-Oberfläche“ bezeichnet eine dem Fachmann bekannte analytische Technik zum Messen der Oberfläche eines festen Materials. Die Buchstaben „BET“ bezeichnen Brunauer Emmett Teller, die die Theorie der Mehrschichtgasadsorption/-absorption auf festen Oberflächen entwickelten. Zum Beispiel kann unter Verwendung von Stickstoffgas bei 77°K die Oberfläche eines festen Materials geschätzt werden, indem die Anzahl der Mole von Stickstoff gemessen wird, die als Funktion des Partialdrucks des Gases für ein gegebenes Gewicht eines Feststoffs adsorbiert wird. Durch Anwenden der Sorptionstheorie von BET auf die Kurve der resultierenden isothermen Absorption ist es leicht, eine wirksame Oberfläche für den Feststoff zu bestimmen.

BEISPIEL 19

[0050] 10 g Nickelchloridhexahydrat wurden in einem mit Quarz ausgekleideten Röhrenofen, ausgestattet mit einem Strom von trockenem Stickstoff von 100 ml/min, in einem sauberen Quarzschiffchen dünn ausgebreitet. Der austretende Stickstoffstrom wurde durch eine Waschflasche mit Mineralöl geleitet und in einen Abzug entlüftet. Die Probe wurde dann über 15 Minuten auf 240°C erhitzt und dort für insgesamt 60 Minuten gehalten. Die Probe wurde dann abgekühlt und verschlossen und zum Sammeln und Aufbewahren vor den Versuchen

zur Katalysatorherstellung in eine mit Stickstoff gespülte Handschuhbox gebracht. Eine kleine Portion des Materials wurde durch thermogravimetrische Analyse (TGA) auf den Wassergehalt analysiert, indem sie mit 10°C/min auf 400°C erhitzt wurde. Der Gewichtsverlust bei ungefähr 200°C lieferte das Maß von Wasser in der Probe.

[0051] Diese Probe enthielt 0,3 Gewichtsprozent Wasser und hatte eine BET-Oberfläche von 35 m²/g und eine geschätzte Kristallitgröße von 9 nm. Dieses Material erzeugte 76% Umwandlung, wenn es in einer Katalysatorherstellung ähnlich der von Beispiel 1 verwendet wurde.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0052] Die Verfahrensweise von Versuch 19 wurde wiederholt, außer daß das Nickelchlorid zusätzlich für 30 Minuten in Stickstoff auf 350°C erhitzt wurde. Die gewonnene Probe hatte weniger als 0,05 Gewichtsprozent Wasser, eine BET-Oberfläche von 13 m²/g und eine geschätzte Kristallitgröße von 22 nm. Dieses Material erzeugte 36% Umwandlung, wenn es in einer Katalysatorherstellung ähnlich der von Beispiel 1 verwendet wurde.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

[0053] Die Verfahrensweise von Versuch 19 wurde wiederholt, außer daß das Nickelchlorid zusätzlich für 30 Minuten in Stickstoff auf 500°C erhitzt wurde. Die gewonnene Probe hatte weniger als 0,05 Gewichtsprozent Wasser, eine BET-Oberfläche von 2 m²/g und eine geschätzte Kristallitgröße von 44 nm. Dieses Material erzeugte 1% Umwandlung, wenn es in einer Katalysatorherstellung ähnlich der von Beispiel 1 verwendet wurde.

BEISPIELE 20–22

[0054] Die Beispiele 20 bis 22 werden lediglich zur Information bereitgestellt, um geeignete Verfahren für die Herstellung von wasserfreiem Nickelchlorid zu veranschaulichen.

BEISPIEL 20

[0055] 9,1 kg NiCl₂-Hydrat, das 10,9 Gewichtsprozent H₂O enthielt, wurden in einen Rotationsvakuumtrockner eingefüllt. 20 kg NiCl₂-Hexahydrat wurden in den Trockner gegeben, was in einer äquivalenten NiCl₂-Charge resultierte, die 34,7 Gewichtsprozent H₂O enthielt. Der Druck in dem Trockner wurde auf 100 Torr (690 kPa) verringert und die Temperatur in dem Trockner wurde über einen Zeitraum von 5 Stunden allmählich auf 100°C erhöht. Der Ausdruck „Temperatur in dem Trockner“ bezieht sich auf die Temperatur des Masseninhalts.

[0056] Der Vakuumtrockner wurde indirekt mit einer Zuführung von heißem Öl auf eine Temperatur erhitzt, die nicht höher als 20°C höher als die gemessene Massentemperatur war. TGA-Tests bestätigten, daß der Inhalt des Trockners auf eine Restfeuchtigkeit von 21,5 Gewichtsprozent H₂O, äquivalent einem Dihydratzustand, dehydratisiert wurde. Die Temperatur in dem Trockner wurde dann über einen Zeitraum von 4 Stunden auf 200°C erhöht und anschließend über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 240°C erhöht. TGA-Tests zeigten, daß die Restfeuchtigkeit auf weniger als 0,1 Gew.-% H₂O verringert war. Es gab eine BET-Oberfläche von 24 m²/g und eine geschätzte Kristallitgröße von 17 nm. Es wurden ungefähr 17 kg wasserfreies NiCl₂-Produkt gewonnen. Dieses Material erzeugte 79% Umwandlung, wenn es in einer Katalysatorherstellung ähnlich der von Beispiel 1 verwendet wurde.

BEISPIEL 21

[0057] Eine wässrige Lösung, die ungefähr 29 Gewichtsprozent NiCl₂ enthielt, wurde mit einer mittleren Geschwindigkeit von 33,5 kg/h in einen Sprühtrockner gepumpt. Filtrierte Umgebungsluft wurde indirekt auf 400°C erhitzt und parallel strömend mit einer mittleren Geschwindigkeit von 327 kg/h eingeblasen. Unter diesen Bedingungen war die mittlere Ausgangstemperatur der Luft, die den Sprühtrockner verließ, 135°C. Während eines 4-Stunden-Tests wurden 50 kg von NiCl₂-Dihydrat hergestellt, das etwa 22 Gewichtsprozent H₂O enthielt.

[0058] Etwa 30 kg des sprühgetrockneten Produkts wurden in den gleichen Rotationsvakuumtrockner wie in Beispiel 20 eingefüllt. Der Druck in dem Rotationstrockner wurde auf 50 Torr (345 kPa) verringert und die Temperatur in dem Trockner wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden auf 220°C erhöht und für weitere 3 Stunden gehalten. TGA-Tests zeigten, daß die Restfeuchtigkeit auf weniger als 0,1 Gewichtsprozent H₂O verringert war.

und es eine geschätzte Kristallitgröße von 18 nm gab. Dieses Material erzeugte, wenn es in einer Katalysatorherstellung ähnlich der von Beispiel 1 verwendet wurde, 82% Umwandlung. Wenn es in einer ähnlichen Katalysatorherstellung, außer bei einer Reaktionstemperatur von etwa 80°C, verwendet wurde, betrug die Umwandlung nach 2 Stunden 64%.

BEISPIEL 22

[0059] Dieses Beispiel 22 zeigt, daß das Produkt eines Sprühtrockners kontinuierlich einem thermischen Prozessor zugeführt werden kann und daß niedriger Druck in dem thermischen Prozessor nicht erforderlich ist, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten.

[0060] Die Verfahrensweise von Beispiel 21 wurde wiederholt, außer daß das aus dem Sprühtrockner isolierte NiCl_2 -Dihydrat dann kontinuierlich in einen thermischen Prozessor geführt wurde, der indirekt durch eine Zuführung mit heißem Öl auf 244°C erhitzt wurde, was zu der Massentemperatur führte, die etwa 10°C niedriger war. Der Druck in dem thermischen Prozessor wurde leicht unter dem atmosphärischen gehalten. Das wasserfreie Produkt, das aus dem thermischen Prozessor ausgetragen wurde, enthielt eine Restfeuchtigkeit von weniger als 1 Gewichtsprozent H_2O . Wenn dieses Material in einer Katalysatorherstellung ähnlich der von Beispiel 1, außer bei einer Reaktionstemperatur von etwa 80°C, verwendet wurde, erzeugte es 62% Umwandlung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Hydrocyanierungskatalysators, umfassend Inkontaktbringen von mindestens einem zweizähligen phosphorhaltigen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus zweizähligen Phosphiten, zweizähligen Phosphiniten und zweizähligen Phosphinen, mit Nickelchlorid in Anwesenheit eines Nitrillösungsmittels und eines reduzierenden Metalls, welches elektropositiver als Nickel ist, wobei das Nickelchlorid in molarem Überschuß in bezug auf das reduzierende Metall ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das reduzierende Metall aus der Gruppe, bestehend aus Na, Li, K, Mg, Ca, Ba, Sr, Ti, V, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In und Sn, ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, weiterhin umfassend das Abtrennen von unumgesetztem Nickelchlorid von dem Hydrocyanierungskatalysator.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das reduzierende Metall Zn oder Fe ist.

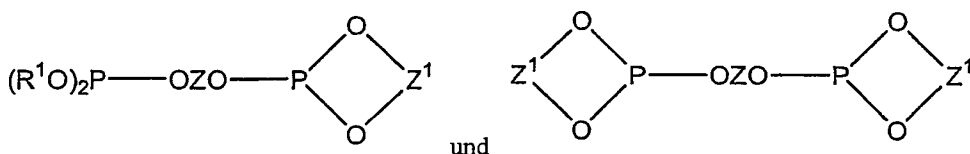
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Katalysatorherstellung bei einer Temperatur von 30 bis 100°C und bei einem Druck von 34 bis 340 kPa (5 bis 50 psia) durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Katalysatorherstellung bei einer Temperatur von 50 bis 90°C durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Molverhältnis von Nickelchlorid zu reduzierendem Metall 1,1:1 bis 50:1 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Molverhältnis von Nickelchlorid zu reduzierendem Metall 2:1 bis 25:1 beträgt.

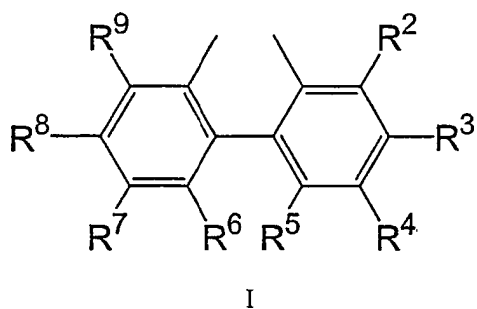
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der zweizählige phosphorhaltige Ligand eine Verbindung der Formel



ist, wobei:

R^1 Phenyl, unsubstituiert oder substituiert mit einem oder mehreren C_1 - bis C_{12} -Alkyl- oder C_1 - bis C_{12} -Alkoxygruppen; Naphthyl, unsubstituiert oder substituiert mit einem oder mehreren C_1 - bis C_{12} -Alkyl- oder C_1 - bis C_{12} -Alkoxygruppen, ist;

Z und Z¹ unabhängig aus der Gruppe, bestehend aus Resten mit den Formeln I, II, III und IV, ausgewählt sind:



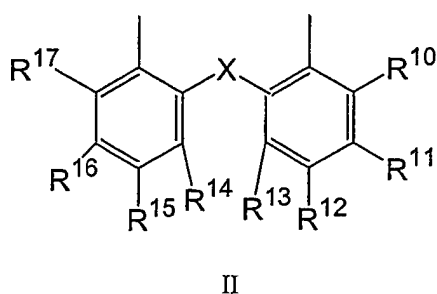
wobei:

R² und R⁹ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R³ und R⁸ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R⁴ und R⁷ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R⁵ und R⁶ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;



wobei:

X O, S oder CH(R¹⁸) ist;

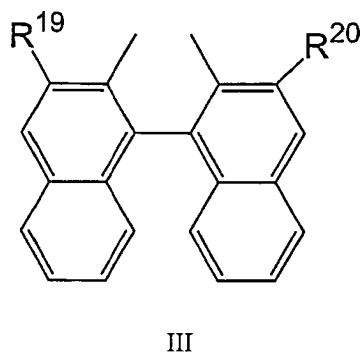
R¹⁰ und R¹⁷ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R¹¹ und R¹⁶ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R¹² und R¹⁵ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind;

R¹³ und R¹⁴ gleich sind und aus H, C₁- bis C₁₂-Alkyl und C₁- bis C₁₂-Alkoxy ausgewählt sind; und

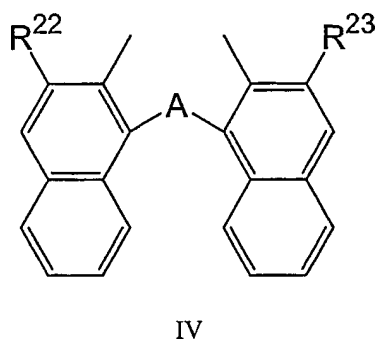
R¹⁸ H oder C₁- bis C₁₂-Alkyl ist;



wobei:

R¹⁹ und R²⁰ gleich sind und aus H und CO₂R²¹ ausgewählt sind;

R²¹ C₁- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, unsubstituiert oder substituiert mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen, ist;



wobei:

A O, S, CH(R²⁴) ist;

R²² und R²³ gleich sind und aus H und CO₂R²⁵ ausgewählt sind;

R²⁴ H oder C₁- bis C₁₂-Alkyl ist;

R²⁵ C₁- bis C₁₂-Alkyl ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Nickelchlorid unumgesetztes Nickelchlorid ist, welches von dem Hydrocyanierungskatalysator, hergestellt nach Anspruch 3, abgetrennt worden ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Nickelchlorid wasserfrei ist.

12. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das reduzierende Metall eine Teilchengröße von 20 Mesh oder weniger hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen