

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 629**

51 Int. Cl.:

C07C 45/50 (2006.01)

C07C 47/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2022** **E 22212152 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024** **EP 4198013**

54 Título: **Procedimiento para la hidroformilación de olefinas empleando Pt y tixantfos**

30 Prioridad:

17.12.2021 EP 21215381

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

16.12.2024

73 Titular/es:

**EVONIK OXENO GMBH & CO. KG (100.0%)
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, CAROLIN;
JACKSTELL, RALF;
BELLER, MATTHIAS y
FRANKE, ROBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 992 629 T3

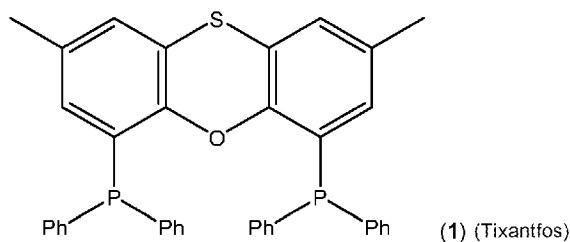
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidroformilación de olefinas empleando Pt y tixantfos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidroformilación de olefinas con el empleo de Pt y tixantfos.

En P. Meessen et al., Journal of Organometallic Chemistry, 551, (1998), 165-170 se describe el empleo de tixantfosPtCl₂ para la hidroformilación de metil-3-pentenoato.

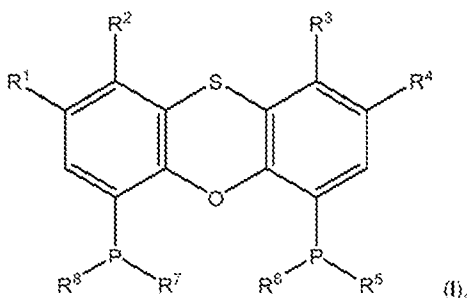


La presente invención tuvo por cometido proporcionar un nuevo procedimiento de hidroformilación. El procedimiento debe proporcionar en este caso un buen rendimiento.

Este problema se resuelve mediante un procedimiento según la reivindicación 1.

Procedimiento que comprende las etapas de procedimiento:

- a) disponer una olefina;
- b) añadir un compuesto según la Fórmula (I):



en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se eligen de: -H, -alquilo (C₁-C₁₂), -arilo (C₆-C₂₀);

c) añadir un compuesto de Pt, que está capacitado para la configuración de un complejo;

d) añadir un compuesto de bromo o un compuesto de yodo;

e) aportar CO y H₂;

f) calentar la mezcla de reacción de a) a e), en donde la olefina se hace reaccionar para formar un aldehído.

En este caso, las etapas a) a e) del procedimiento pueden tener lugar en una secuencia arbitraria. Sin embargo, habitualmente la adición de CO y H₂ se realiza después de disponer los participantes en la reacción en las etapas a) a d).

En este caso, las etapas c) y d) pueden tener lugar en una etapa, mediante la adición de PtBr₂ o PtI₂.

En una variante preferida del procedimiento, la adición del compuesto de Pt y del compuesto de bromo o del compuesto de yodo tiene lugar en una etapa mediante la adición de PtBr₂ o PtI₂.

El término alquilo (C₁-C₁₂) comprende grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono cadena lineal y ramificada. Preferiblemente, en este caso se trata de grupos alquilo (C₁-C₆), de manera particularmente preferida de alquilo (C₁-C₄), lo más preferiblemente de alquilo (C₁-C₄).

Grupos alquilo (C₁-C₁₂) adecuados son, en particular, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,3-

dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

5 El término arilo (C_6-C_{20}) comprende radicales hidrocarbonados con 6 a 20 átomos de carbono, aromáticos, monocíclicos o policíclicos. Preferiblemente, en este caso se trata de grupos arilo (C_6-C_{14}), de manera particularmente preferida de arilo (C_6-C_{10}).

10 Grupos arilo (C_6-C_{20}) adecuados son, en particular, fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenantreno, naftaceno, criseno, pirenilo, coroneno. Grupos arilo (C_6-C_{20}) preferidos son fenilo, naftilo y antraceno.

En una variante del procedimiento, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 representan -arilo (C_6-C_{20}).

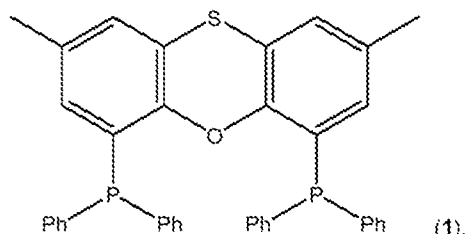
En una variante del procedimiento, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 representan -Ph.

15 En una variante del procedimiento, R^1 y R^4 representan -alquilo (C_1-C_{12}).

En una variante del procedimiento, R^1 y R^4 representan $-CH_3$.

En una variante del procedimiento, R^2 y R^3 representan -H.

20 En una variante del procedimiento, el compuesto según la Fórmula (I) presenta la estructura (1):



25 En una variante del procedimiento, el compuesto de Pt se elige de: $Pt(II)_2$, $Pt(II)Br_2$, $Pt(IV)_4$, $Pt(IV)Br_4$, difenil(1,5-COD) $Pt(II)$, $Pt(II)(acac)_2$, $Pt(0)(PPh_3)_4$, solución de $Pt(0)(DVTs)$ (CAS:68478-92-2), $Pt(0)(etilen)(PPh_3)_2$, $Pt(II)Br_2(COD)$, Tris(bencilidenacetona) $Pt(0)$, solución de $Pt(II)(OAC)_2$, $Pt(0)(t-Bu)_2$, $Pt(II)(COD)Me_2$, $Pt(II)(COD)_2$, $Pt(IV)IME_3$, $Pt(II)(hexafluoroacetilacetato)_2$.

En una variante del procedimiento, el compuesto de Pt se elige de: $Pt(II)_2$, $Pt(II)Br_2$.

30 En una variante del procedimiento, el compuesto de yodo o bien el compuesto de bromo se elige de: haluro alcalino, haluro alcalinotérreo, NH_4X , haluro de alquilamonio, haluro de dialquilo, haluro de trialquilo, haluro de tetraalquilo, haluro de cicloalquilamonio.

35 En una variante del procedimiento, en la etapa d) del procedimiento se añade un compuesto de bromo, que es $Pt(II)Br$.

En una variante del procedimiento, el compuesto de bromo se añade en una cantidad, medida en equivalentes referidos a Pt, que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10.

40 En una variante del procedimiento, en la etapa d) del procedimiento se añade un compuesto de yodo, que es $Pt(II)I_2$.

En una variante del procedimiento, el compuesto de yodo se añade en una cantidad, medida en equivalentes referidos a Pt, que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10.

45 En una variante del procedimiento, éste comprende la etapa de procedimiento adicional e'): e') adición de un disolvente.

En una variante del procedimiento, el disolvente se elige de: THF, DCM, ACN, heptano, DMF, tolueno, texanol, pentano, hexano, octano, isooctano, decano, dodecano, ciclohexano, benceno, xileno, marloterm, carbonato de propileno, MTBE, diglima, triglima, dietiléter, dioxano, isopropanol, terc.-butanol, isononanol, isobutanol, isopentanol, acetato de etilo.

50 En una variante del procedimiento, el disolvente se elige de: THF, DCM, ACN, heptano, DMF, tolueno, texanol.

En una variante del procedimiento, la aportación de CO y H_2 tiene lugar a una presión en un intervalo de 1 MPa (10 bares) a 6 MPa (60 bares).

55 En una variante del procedimiento, la aportación de CO y H_2 tiene lugar a una presión en un intervalo de 1 MPa (20 bares) a 6 MPa (50 bares).

En una variante del procedimiento, el calentamiento tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 150 °C.

En una variante del procedimiento, el calentamiento tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 30 °C a 130 °C.

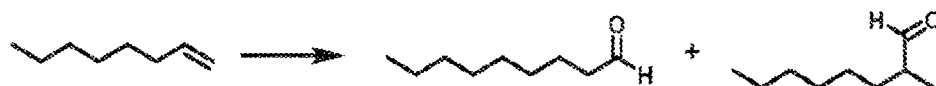
En una variante del procedimiento, la olefina se elige de: eteno, propeno, 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno, 1-penteno, cis- y/o trans-2-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, hexeno, tetrametileno, hepteno, 1-octeno, 2-octeno, di-n- buteno o mezclas de los mismos.

En lo que sigue se ha de explicar con mayor detalle la invención con ayuda de un ejemplo de realización.

Descripción del ensayo

Un vial se dotó con PtX_2 (X = halógeno), ligando y una varilla agitadora secada en el horno. Después, el vial se cierra con un tabique (caucho de estireno-butadieno revestido con PTFE) y una tapa de resina fenólica. En el vial se hace el vacío tres veces y se carga de nuevo con argón. Con una jeringa se añaden al vial tolueno y 1-octeno. El vial se colocó en una placa de aleación, que se transfirió a un autoclave de la serie 4560 de Parr Instruments bajo una atmósfera de argón. Después de lavar tres veces el autoclave con CO/H_2 , la presión del gas de síntesis se elevó a 40 bares a la temperatura ambiente. La reacción se llevó a cabo durante 18 h a 80 °C. Después de finalizar la reacción, el autoclave se enfrió a la temperatura ambiente y se descomprimió cuidadosamente. El rendimiento y la selectividad se determinaron mediante análisis por CG.

Hidroformilación de 1-octeno



Condiciones de reacción:

1,0 mmol de 1-octeno, 0,5 % en moles de PtI_2 , 2,0 equivalentes de ligando, disolvente: tolueno, $p(CO/H_2)$: 40 bares, T: 80 °C, t: 18 h.

Ligando	Rendimiento (%)
	PtI_2 : 99

* procedimiento según la invención

Variación del halógeno

Condiciones de reacción:

10 mmol de 1-octeno, 0,1 % en moles de PtX_2 , 2,2 equivalentes de ligando (1), disolvente: tolueno, $p(CO/H_2)$: 40 bares, T: 80 °C, t: 20 h.

Rendimientos:

PtI_2 : 95 %

$PtBr_2$: 48 %

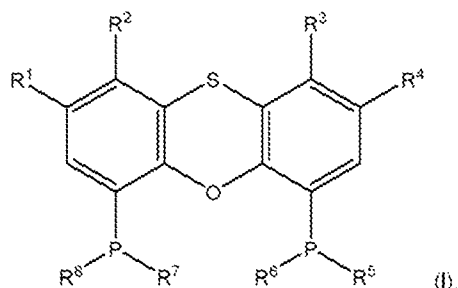
$PtCl_2$: < 1 % (ensayo comparativo)

Como demuestran los resultados del ensayo, el problema se resuelve mediante el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento que comprende las etapas de procedimiento:

- a) disponer una olefina;
- b) añadir un compuesto según la Fórmula (I):



en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se eligen de: -H, -alquilo (C₁-C₁₂), -arilo (C₆-C₂₀);

c) añadir un compuesto de Pt, que está capacitado para la configuración de un complejo;

d) añadir un compuesto de bromo o un compuesto de yodo;

e) aportar CO y H₂;

f) calentar la mezcla de reacción de a) a e), en donde la olefina se hace reaccionar para formar un aldehído.

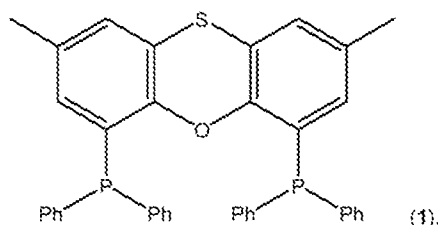
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ representan -arilo (C₆-C₂₀).

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el que R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ representan -Ph.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R¹ y R⁴ representan -alquilo (C₁-C₁₂).

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R² y R³ representan -H.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto según la Fórmula (I) presenta la estructura (1):



7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto de Pt se elige de: Pt(II)I₂, Pt(II)Br₂, Pt(IV)I₄, Pt(IV)Br₄, difenil(1,5-COD)Pt(II), Pt(II)(acac)₂, Pt(0)(PPh₃)₄, solución de Pt(0)(DVTs) (CAS:68478-92-2), Pt(0)(etilen)(PPh₃)₂, Pt(II)Br₂(COD), Tris(bencilidenacetona)Pt(0), solución de Pt(II)(OAC)₂, Pt(0)(t-Bu)₂, Pt(II)(COD)Me₂, Pt(II)(COD)I₂, Pt(IV)IME₃, Pt(II)(hexafluoroacetilacetato)₂.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa d) de procedimiento se añade un compuesto de bromo, que es Pt(II)Br₂.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el compuesto de bromo se añade en una cantidad, medida en equivalentes referidos a Pt, que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa d) del procedimiento se añade un compuesto de yodo, que es Pt(II)I₂.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el compuesto de yodo se añade en una cantidad, medida en equivalentes referidos a Pt, que se encuentra en el intervalo de 0,1 a 10.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende la etapa de procedimiento e') adicional: e') adición de un disolvente.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el disolvente se elige de: THF, DCM, ACN, heptano, DMF, tolueno, texanol, pentano, hexano, octano, isooctano, decano, dodecano, ciclohexano, benceno, xileno, marloterm, carbonato de propileno, MTBE, diglima, triglima, dietiléter, dioxano, isopropanol, terc.-butanol, isononanol, isobutanol, isopentanol, acetato de etilo.

5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la aportación de CO y H₂ tiene lugar a una presión en un intervalo de 1 MPa (10 bares) a 6 MPa (60 bares).

10 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el calentamiento tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 150 °C.