



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161908

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 51/12, 51/56,
53/08, 53/12

(83)

(21) Patentsøknad nr. **853230**

(22) Inngivelsesdag 15.08.85

(24) Løpedag 15.08.85

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **UNION CARBIDE CORPORATION,**
39 Old Ridgebury Road,
Danbury, CT 06817,
USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 17.02.86

(44) Utlegningsdag 03.07.89

(72) Oppfinner **RICHARD WILLIAM WEGMAN,**
South Charleston, VA,
DAVID JAMES SCHRECK,
Cross Lanes, VA,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 16.08.84, US, nr. 641477.

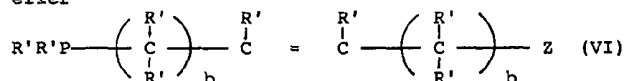
(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMANGSMÅTE FOR FREMSTILLING
AV ORGANISKE KARBOKSYLSYRER.**

(57) Sammendrag Fremgangsmåte for fremstilling av organiske karboksylysyrer og organiske karboksylsyre anhydrider ved katalytisk omsetning av en alkohol med formelen ROH og karbonmonoksyd i kontakt med en organisk esterkilde og et homogent katalysatorsystem av rhodium metall atom, en fosforholdig ligand hvori det er tilstede minst et oxo oksygenatom bundet til fosfor atomet eller et karbonatom for å danne en Z gruppe og P eller C gruppen i Z gruppen befinner seg minst

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{R}'\text{P}-\text{C}-\left(\text{C}-\text{R}'\right)_a \\ \parallel \\ \text{R}' \end{array} \quad \text{(V)}$$

et karbonatom fra, fortrinnsvis 2 - 4 karbonatomer fra fosforatomet i molekylene representert ved formelene

eller



og en halogenkilde, under milde betingelser, hvori R' er aryl, alkaryl, aralkyl eller alkyl, og hvori en eller flere av R' gruppene kan være substituert med en Z gruppe men ikke mer enn 3 av nevnte R' grupper i molekylet er substituert slik; a er et helt tall fra 0 - 4; b er et helt tall fra 0 - 3; og Z er P(O)R'R'; -C(O)OR" eller C(O)R", hvori R" er R' eller -H; og hvori ROH er metanol eller en blanding av metanol og minst en høyere alkohol.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av organiske karboksylsyrer med formelen RCOOH og karboksylsyreanhydrider med formelen RC(O)O(O)CR , ved katalytisk omsetning av en alkohol med formelen ROH og karbonmonoksyd i kontakt med en organisk ester med formelen RH(O)OR hvor ROH er metanol eller en blanding av metanol og minst en høyere alkohol; R er alkyl med 1-3 karbonatomer.

Fremstilling av organiske forbindelse ved bruk av syntesgass som er en blanding av karbonmonoksyd og hydrogen, eller fra karbonmonoksyd som en av reaktantene, har vært kjent i lang tid. Det er godt kjent at man kan fremstille metanol direkte fra syntesegass og at metanol ytterligere kan omsettes ved hydroformylering, homologering og karbonylering for å oppnå acetaldehyd, etanol og eddiksyre eller dennes metylester. Det er også kjent at alkoholer, estere, etere og andre organiske forbindelser kan omsettes med syntesgass eller karbonmonoksyd for derved å gi oksygenerte organiske forbindelser. Vanskeligheten har imidlertid ligget i evnen til å utføre en av disse reaksjoner for å gi den ønskede forbindelse i akseptbar effektivitet, omdanningsgrad og selektivitet.

I så og si alle tilfeller blir reaksjonen generelt katalysert ved bruk av en gruppe VIII-overgangsmetallforbindelse som katalysator og et halogen som promoter. Det er kjent at mange andre metallforbindelser og promotere kan benyttes. I tillegg har den kjente teknikk beskrevet bruken av sekundære aktivatorer eller ligander i forbindelse med metallkatalysatorene og promoterne. Disse sekundære aktivatorer kan være andre metalliske salter eller forbindelser, aminer, fosforforbindelser såvel som et stort antall andre forbindelser som er beskrevet i litteraturen. Således inneholder et typisk katalysatorsystem metallatom katalysatoren, promoteren og eventuelt ligander, oppløsningsmidler og sekundære aktivatorer. Selv om en vesentlig mengde litteratur foreligger som beskriver fremstilling av eddiksyre anhydrid beskriver

161908

2

ingen til søkerens kunnskap det som beskrives ifølge oppfinnelsen. Flere av de relevante patenter på dette området beskrives nedenfor.

5 FR-PS 2.317.269 beskriver fremstilling av alifatiske karboksylsyrer ved omsetning av en alkohol med karbonmonoksyd i nærvær av en katalysator som inneholder minst tre vesentlige komponenter: iridiumatom, kobberatom og halogen. Dette er ikke beskrevet i foreliggende oppfinnelse.

10 I EP-søknad 18 927 beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av monokarboksylsyrer ved karbonylering av en alkohol ved bruk av en nikkelkatalysator, et halogenid og et oppløsningsmiddel. I foreliggende fremgangsmåte blir en
15 organisk syre fremstilt fra en alkohol og karbonmonoksyd i kontakt med en organisk esterkilde ved bruk av et rhodiumkompleks som katalysator og en spesifikk halogenkilde, slik som litiumjodid og metyljodid.

20 US-PS 3.060.233 beskriver karbonylering av metanol til eddiksyre ved bruk av et metall fra jerngruppen i det periodiske system samt et halogenid. Det beskriver ikke bruken av det foreliggende rhodiumkompleks under milde trykk- og temperaturbetingelser som her beskrevet.

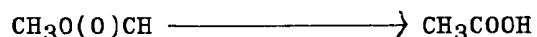
25 US-PS 3.769.329 beskriver bruken av en konvensjonell rhodiumkatalysator og konvensjonelle ligander. Den foretrukne driftsmetode for denne kjente prosess krever et stort
30 overskudd av vann for å sikre selektivitet retning eddiksyre. Denne referanse benytter relativt ekstreme reaksjonsbetingelser med henblikk på temperatur og trykk, og foretar ingen avgrensning når det gjelder egnetheten for brukbare ligander eller halogenkilder.

35 US-PS 4.212.989 beskriver en fremgangsmåte for å fremstille karboksylsyrer eller deres estere ved omsetning av en alkohol eller en eter med karbonmonoksyd ved bruk av en gruppe VIII-

metallkatalysator og en jodpromoter. Denne referanse inneholder ingen beskrivelse eller antydning av fremstillingen av organisk karboksylsyre ved bruk av et spesielt rhodiumkompleks under milde reaksjonsbetingelser.

5 GB-PS 1.584.740 angår fremstilling av eddiksyre under mere ekstreme reaksjonsbetingelser ved bruk av en annen lignad, av foreliggende søkere påvist å være ineffektiv under de milde reaksjonsbetingelser oppfinnelsen beskriver.

10 En annen kjent prosedyre for fremstilling av eddiksyre er den katalytiske isomerisering av metylformeat som vist ved reaksjonen:



Denne prosess er vist i US-PS 1.697.109. Prosessen som beskrives er en dampfaseisomeriseringsreaksjon gjennomført ved 200°C til 450°C ved et trykk f.eks. i størrelsesorden 200
20 atmosfærer under anvendelse av et metalloksyd- eller acetatkatalysator. Denne er typisk for de ekstreme reaksjonsbetingelser man vanligvis benyttet på dette tekniske område. Referansen beskriver ikke bruken av alkoholer som utgangsmateriale.

25 US-PS 4.194.056 beskriver fremstilling av karboksylsyre fra metylformeat ved bruk av en oppløselig rhodiumkatalysator, en halogenpromotor og karbonmonoksyd. Dette er ikke oppfinnelsens fremgangsmåte, heller ikke beskriver eller
30 foreslår dette mothold bruken av et spesifikt rhodiumkompleks, de foreliggende milde reaksjonsbetingelser eller den spesifikke halogenkilde som her benyttes og heller ikke de uventede resultater man oppnår ifølge oppfinnelsen.

35 Man ser at den kjente teknikk inneholder mange beskrivelser som angår katalytisk fremstilling av eddiksyre inkludert fremstilling derav fra metanol. Den kjente teknikk beskriver

161908

også fremstilling av andre organiske karboksylsyrer fra andre alkoholer. En av manglene ved mange av disse referanseprosesser er nærværet av vann som eventuelt må fjernes fra det ønskede syreprodukt. Dette er både komplisert og kostbart. Prosessen ifølge oppfinnelsen gir vannfrie karboksylsyrer og eliminerer i det vesentlige dette problem. Hyppig krever, som vist nedenfor, typiske kjente prosesser som benytteer rhodiumkatalysatorer for å gi eddiksyre, eller harde reaksjonsbetingelser når det gjelder temperatur og trykk for å oppnå tilfredsstillende produktutbytter. Slike reaksjonsbetingelser krever bruk av kostbare reaktorer, krever høyere energiomkostninger, fører ofte til uønskede biprodukter og forårsaker store korrosjonsproblemer.

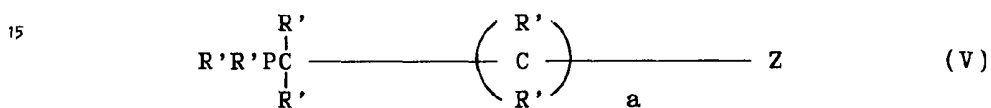
Mange prosesser som benyttes for fremstilling av organiske syrer benytter et katalysatorsystem som inneholder en metallatomkilde og en kilde for halogenidatomer. Alkalimetallhalogenidene nevnes ofte som egnede halogenidkilder men det skilles ikke mellom noen spesielle av alkalimetallhalogenidene eller andre halogenforbindelser. Heller ikke antyder eller foreslår referansene den uventede fordel fordelen av blandinger av litiumjodid og metyljodid i forbindelse med en rhodiumkatalysator slik det her beskrives.

En fremgangsmåte for fremstilling av organiske syrer med høy effektivitet, selektivitet og omdanningsgrad ved omsetning av blandinger av alkohol og en ester eller en forbindelse som under reaksjonsbetingelsene kan omdannes til en ester (f.eks. eddiksyre, eddiksyreanhydrid, metylformeat) og karbonmonoksyd, er nå funnet. Katalysatorsystemet som chargerer til reaktoren i denne prosess inneholder rhodiumatomer, en halogenkilde ifølge oppfinnelsen samt en organisk ligand. Bruken av en halogenkilde slik som en blanding av litiumjodid og metyljodid i dette system, innen de områder som er angitt, resulterer i uventet høy effektivitet, høy omdanningsgrad eller aktivitet og høy selektivitet med henblikk på vannfrie

karboksylsyre, som tidligere ikke er oppnådd ved slike milde driftsbetingelser.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte av den innledningsvis nevnte art og denne karakteriseres ved at det anvendes et homogent katalysator-system bestående i det vesentlige av rhodium og en fosforholdig ligand hvori det er tilstede minst ett oksygenatom bundet til et fosforatom eller et karbonatom for å danne en Z gruppe, og P- eller C-gruppen i Z-gruppen er

bundet minst ett karbonatom fra fosforatomet i molekylene representert ved formlene:

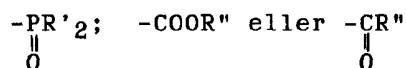


eller



hvor:

R' er fenyl eller fenylalkyl med fra 6 til 10 karbonatomer eller en alkylgruppe med fra 1 til 10 karbonatomer; og hvori en eller flere av R' gruppene kan være erstattet med en Z gruppe men ikke mer enn 3 av R' gruppene i molekylet er erstattet slik; a er et helt tall fra 0-4; b er et helt tall fra 0-3; og Z er valgt blant gruppen bestående av



hvor R'' er R' eller H, R' kan være like eller forskjellige og reaksjonen gjennomføres under milde reaksjonsbetingelser

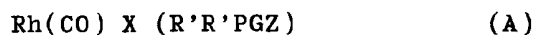
161908

6

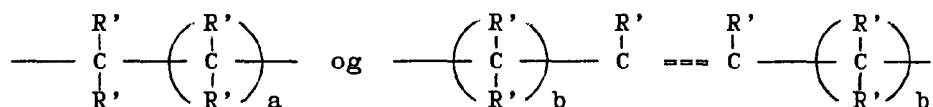
ved temperaturer opp til 160°C og trykk opp til 31,6 kg/cm² man.

Reaksjonsbetingelene er milde, vanligvis ved reaksjonstemperaturer mindre enn ca. 150°C og reaksjonstrykk mindre enn ca. 17,6 kg/cm² man.

Med katalytiske betingelser menes at et nytt monokarbonylrhodiumkompleks med formelen A:



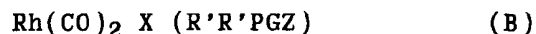
der X er halogen og R' og Z er som ovenfor, og der G betyr de to



grupper med formlene V og VI dannes in situ.

Det nye rhodiumkomplekset ifølge oppfinnelsen er syntetisert, isolert og karakterisert. Det syntetiserte rhodiumkompleks kan fremstilles på forhånd og benyttes i stedet for den in situ dannede katalysator.

Formel A-rhodiumkomplekset er ment å være gjenstand for tilsetning av et andre mol karbonmonoksyd for å danne et andre katalytisk dikarbonylrhodiumkompleks med formel B og med den generelle formel:



Formel B-rhodiumkomplekset kan fremstilles på forhånd i stedet for å dannes in situ fra formel A.

I den katalytiske reaksjon mellom syntesegass eller karbonmonoksyd i prosesser for å fremstille oksygenerte organiske forbindelser er det flere kriterier som kreves av katalysatoren. Den må være så stabil som mulig, den må ha en høy aktivitet eller omdanningsgrad, og den må ha en så høy selektivitet mot det ønskede produkt som mulig.

Katalysatorstabilitet henger sammen med hvor lenge katalysatoren forblir funksjonell før den enten bryter sammen eller mister sin katalytiske virkning.

Aktivitet eller omdanningsevne angår mengden reaktanter katalysatoren omdanner til produkt pr. tidsenhet, generelt uttrykt i $\text{gmol pr. l. pr. time (g mol l/t)}$ eller $\text{mol pr. time (Mt}^{-1}\text{)}$.

Selektivitet gjelder mengden ønsket produkt som fremstilles, generelt uttrykt i $\text{mol-\%}$, basert på den totale mengde både av ønskede produkter og uønskede produkter som fremstilles.

Målet man søker å oppnå er en høy verdi for alle tre kriterier og fortsatt forsøk gjøres for å finne nye katalysatorpreparater som oppnår dette mål uten å ha noen vesentlig ugunstig virkning på prosessens totalitet. Mot dette mål har teknikken utviklet katalysatorsystemer som inneholder et vidt spektrum metallatomer, promotere og aktivatorer, i mange tilfelle med diverse andre tilsatte komponenter. Selv om disse katalysatorsystemer er effektive krever de vanligvis heller strenge reaksjonsbetingelser, og, i h.h.t. dette, er forbedringer alltid ønskelige. Andre faktorer med en innflytelse på prosessen er reaksjonstemperaturen og reaksjonstrykket. Tidligere ble det generelt ansett nødvendig å øke disse variabler for å forbedre den totale selektivitet og omdanning.

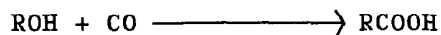
Oppfinnelssen er basert på den uventede og uforutsigelige oppdagelse at de heri definerte rhodiumkatalysatorsystemer

161908

8

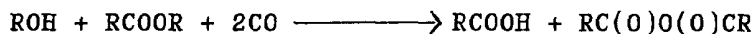
som inneholder de spesielt definerte ligander og en definert halogenkilde gir i det vesentlige vannfrie organsike syrer fra alkoholer og karbonmonoksyd i forbindelse med en ester, eller en forbindelse som omdannes til en, in situ med uventet høy effektivitet, selektivitet og omdanningsgrad under milde reaksjonsbetingelser. Eventuelt kan et oppløsningsmiddel og/eller et fortynningsmiddel være tilstede.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omsettes visse alkoholer med karbonmonoksyd i nærvær av visse etere og oppfinnelsens katalysatorsystem. Dette system gir kommersielt ønskelige i det vesentlige vannfrie organsike syrer i uventet høy effektivitet, omdanningsgrad og selektivitet, med et minimum av biprodukter, uten nærvær av vann og under milde reaksjonsbetingelser. Den totale reaksjon som inntreffer ved fremstilling av syrer er teoretisk:



ved dette reaksjonsskjema blir esteren som innføres i reaktoren ikke forbrukt og heller ikke reduseres mengden derav, og den resirkuleres.

En ytterligere utførelsesform er den totale reaksjon som skjer når mer enn ett mol CO pr. mol ROH omsettes. I et slikt tilfelle vil overskuddet CO reagere med esteren som er tilstede som er tilstede i reaksjonsblandingen og man vil oppnå som produkt en i det vesentlige vannfri blanding av karboksylsyre og karboksylsyreanhydrid. Mengden av overskuddet av CO som tilsettes kan varieres opp til en mengde tilstrekkelig til å omdanne all ester til anhydrid. Denne totale reaksjon er teoretisk:



I de foregående formuleringer kan R være en monovalent hydrokarbylgruppe og er fortrinnsvis en alkylgruppe med fra 1 til 3 karbonatomer og helst et karbonatom. R-gruppen kan være lineær eller forgrenet og den kan være usubstituert eller substituert med grupper som ikke har noen ugunstig virkning på reaksjonen. Blant de egnede alkoholer er metanol, etanol

og propanolene mens metanol er foretrukket. Blant de egnede estere er metylformat, metylacetat, etylacetat, etylformat, metylpropionat, propylacetat, etylpropionat o.l.

5 Rhodiumkomponenten i katalysatorsystemet kan tilføres fra en hvilken som helst kilde, mange av disse er kjente for fagmannen. Således er det ikke nødvendig for en forståelse derav spesifikt å oppregne enhver type og enhver spesiell forbindelse fordi alle kjente rhodiumforbindelser kan
10 benyttes.

Den vesentlige rhodiumkomponent i katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen kan tilveiebringes ved å innføre i reaksjonssonen en forbindelse av rhodium eller som kan tilveiebringes ved innføring av rhodium i reaksjonssonen. Blant de stoffer
15 som kan chargerer til reaksjonssonen for å tilveiebringe rhodiumkomponenten i katalysatorsystemet i følge oppfinnelsen er rhodium-metall, rhodiumsalter og -oksyder, organo-rhodium forbindelser, koordinasjonsforbindelser av rhodium o.l. Spesifikke eksempler på stoffer som er istand til å gi
20 rhodiumbestanddelen i katalysatorsystemet ifølge oppfinnelsen kan hentes fra følgende ikke begrensede eksempelvis liste av egnede stoffer:

RhCl ₂	RhBr ₃	RhI ₂	RhCl ₃ ·3H ₂ O
25 RhBr ₃ ·3H ₂ O	Rh ₂ (CO) ₄ Cl ₂	Rh ₂ (CO) ₄ Br ₂	Rh ₂ (CO) ₄ I ₂
Rh ₂ (CO) ₈	Rh-metall	Rh(NO ₃) ₃	[Rh(C ₃ H ₄) ₂ Cl]
[(n-C ₄ H ₉) ₄ P]Rh(CO)I ₄		Rh ₂ O ₃	K ₄ Rh ₂ I ₂ (SnI ₂) ₄
K ₄ Rh ₂ Cl ₂ (SnCl ₂) ₄		K ₄ Rh ₂ Br ₂ (SnBr ₃) ₄	
[(n-C ₄ H ₉) ₄ N][Rh(CO) ₂ X ₂] der X=Cl, Br, I			
30 [(n-C ₄ H ₉) ₄ As] ₂ [Rh(CO) ₂ Y ₄] der X=Cl, Br, I,			

Rhodium-metallkonsentrasjonen kan variere over vide områder. Nok metall atomer må være tilstede for å oppnå rimelige reaksjonshastigheter; imidlertid kan et overskudd leilighetsvis resultere i uønskede biprodukter. Molforholdet
35 rhodiumatom : metylkarboksylat kan variere fra 1:25 til 1:20.000, det foretrukne området er 1:40 til 1:1.000 og

161908

10

helst 1:100 til 1:500. Den benyttede mengde er ikke vesentlig ifølge oppfinnelsen og høyere konsentrasjoner er akseptable men påvirkes av økonomiske betraktninger.

5 Generelt økes reaksjonshastigheten med økende rhodium-konsentrasjon. For de fleste formål er det tilstrekkelig å benytte en rhodiumkonsentrasjon fra ca. 0,0001 til 1 mol/liter, fortrinnsvis fra 0,01 til 0,1 mol/liter, selv om høyere og lavere konsentrasjoner kan benyttes, delvis
10 avhengig av økonomiske betraktninger.

Den andre komponent i katalysatorsystemet er en halogenkilde som inneholder et metallhalogenid benyttet alene eller helst i kombinasjon med en halogenidpromoter. Metallhalogenidet
15 som er et gruppe I-, II-, V-, VI- eller VIII-metallhalogenid må være tilstede. Det foretrukne metallhalogenid er et litiumhalogenid.

Halogenidpromoterkomponenten i halogenkilden kan være en
20 halogenholdig forbindelse inneholdende iod, brom eller klor og to eller flere av disse, eller elementært halogen per se, eller en hvilken som helst blanding av forbindelser og/eller elementer. Deres identiteter er velkjente for den vanlige fagmann.

25 De foretrukne halogenidpromotere er metyliodid og iod. Som antydnet er andre egnede halogenforbindelser velkjente for den gjennomsnittlige fagmann og således er en komplett oppsummering ikke nødvendig.

30 Litiumhalogenidet kan chargerer direkte til prosessen eller tildannes in situ i en hvilken som helst kombinasjon av litiumforbindelse og halogenidkomponent som resulterer i dannelsen av litiumhalogenid under reaksjonen. Litiumbromid
35 kan også benyttes men litium er det foretrukne litiumhalogenid.

Nærværet av litiumiodid i forbindelse med en halogenid-promoter slik som etyliodid er en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen. Direkte charging av litiumiodid er den foretrukne form. Imidlertid kan en hvilken som helst
5 hensiktsmessig kombinasjon av forbindelser benyttes for in situ dannelse av litiumiodid. Dette inkluderer bruken av litium karboksylater, -karbonater og lignende med en halogenforbindelse slik som iod eller et alkylhalogenid. En egnet kombinasjon for in situ dannelse er litimkarboksylat
10 (med samme funksjonalitet som herværende metylkarboksylat ester-råstoff) og et alkylhalogenid.

Illustrerende for egnede halogenkilder er bariumiodid, iodhydrogensyre, koboltiodid, kaliumiodid, litiumiodid, natriumiodid, kalsiumiodid, ammoniumiodid, metyliodid, etyliodid, propyliodid, 2-etylheksyliodid, n-decyliodid, acetyliodid, propionyl; de organiske ammoniumiodider med formelen $3''_4NI$ og de organiske fosfonium iodider med formelen R''_4PI hvor R'' er mettet eller umettet, substituert eller usubstituert alkyl med fra 1 til ca. 10
15 karbonatomer eller usubstituert eller substituert aryl med fra 6 til 10 ringkarbonatomer slik som trimetylammonium iodid, tetraetyl-ammoniumiodid, tetra-2-etylheksylammonium iodid, tetrafenylammoniumiodid, tetrametylfosfoniumiodid, tetra-2-etylheksylfosfoniumiodid, tetrapropylfosfoniumiodid
20 og lignende; metylammoniumiodid,, tri-p-tolyl-ammonium iodid, decylammoniumiodid, etylfosfoniumiodid, trifenylfosfoniumiodid, tricylkoheksylfosfoniumiodid, tri-p-tolylfosfoniumiodid og lignende.

Også brukbare er brom og tilsvarende forbindelser, klor og tilsvarende forbindelser. Enhver kilde for halogenatomer kan benyttes forutsatt at den ikke har noen ugunstig virkning på
30 reaksjonen.

Mengden halogenkilde som chargerer avhenger delvis av mengden rhodium som benyttes. Tilstrekkelig halogenkilde må være tilstede for å gi en fremmende virkning på reaksjonen og å
35

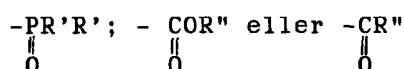
161908

12

resultere i høyere effektivitet, omdanningsgrad og selektivitet i retning det ønskede anhydrid. Der halogenkilden er et litiumhalogenid slik som kun litiumiodid, kan forholdet LiX:Rh variere innen vide grense. For den foretrukne forbindelse LiI er molforholdet fra 1:200 til 200:1 og spesielt fra 1:1 til 128:1.

Når halogenkilden er en blanding av f. eks. litiumiodid og metyliodid holdes det samme LiI:Rh forhold og $\text{CH}_3\text{I:LiI}$ molforholdet ligger fra 1:200 til 200:1 og aller helst fra 10:1 til 1:10.

Den tredje komponent i katalysatorsystemet er en fosforholdig ligand med formelen R'R'PGZ , hvori R' og G er som angitt tidligere og Z er valgt blant



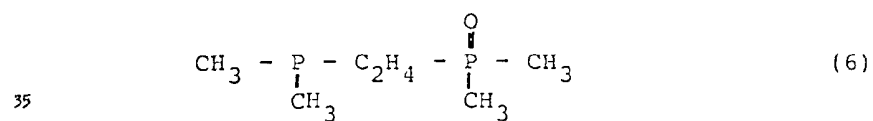
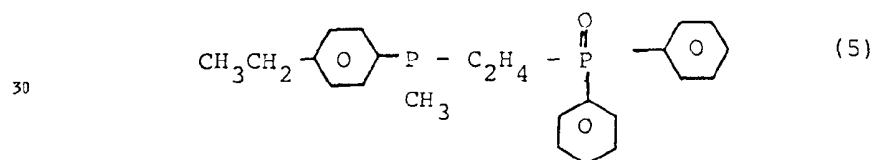
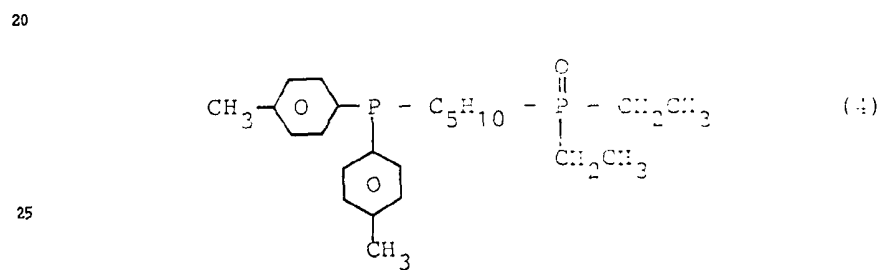
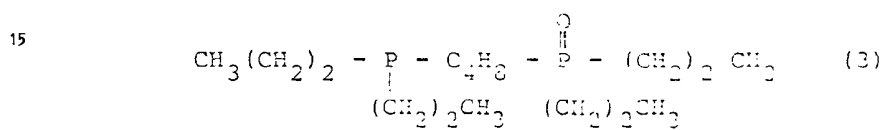
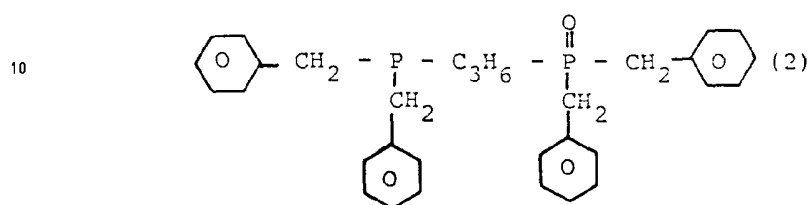
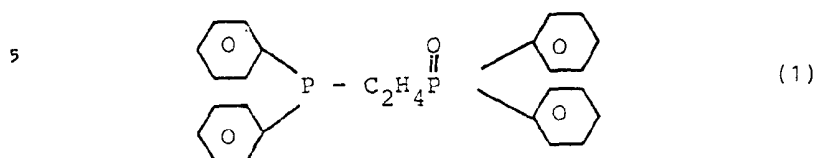
R' aryl-, aralkyl- eller alkarylgruppene har fra 6 til 10 ringkarbonatomer. Aryldelen i alkaryl- eller aralkylgruppen har fra 1 til 10 karbonatomer, fortrinnsvis fra 1 til 4 karbonatomer. Alakylgruppen har fra 1 til 10 karbonatomer og fortrinnsvis 1 til 4 karbonatomer.

I en første utførelsesform har den fosforholdige ligand den generelle formel



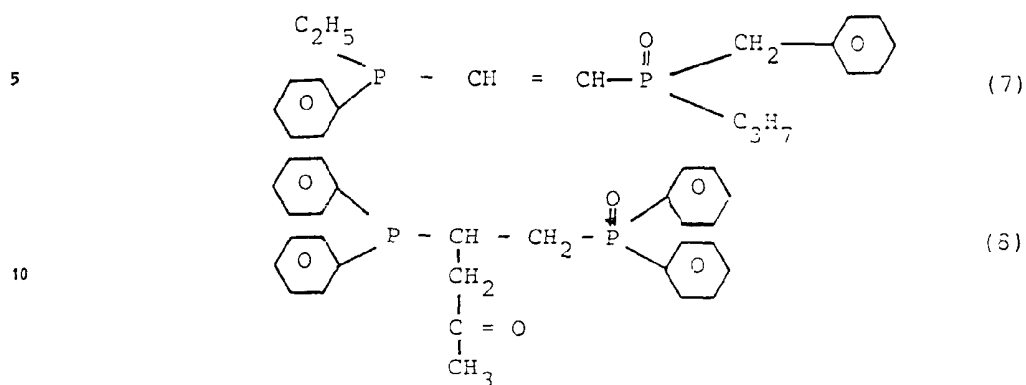
hvor R' og G er som angitt ovenfor. R' gruppene kan være like, forskjellige eller blandet. Typiske ligander ifølge denne utførelsesform inkluderer:

35

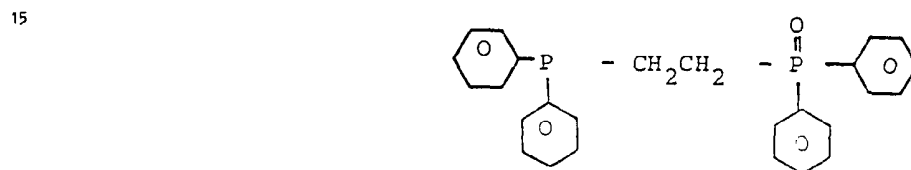


161908

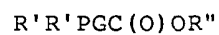
14



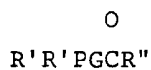
En spesielt foretrukket ligand av formel (I) er



20 I en andre utførelsesform har den fosforholdige ligand den generelle formel II:



25 og i en tredje utførelsesform har den fosforholdige ligand den generelle formel III:



hvor R' og G er som angitt ovenfor og R'' er R' eller -H.

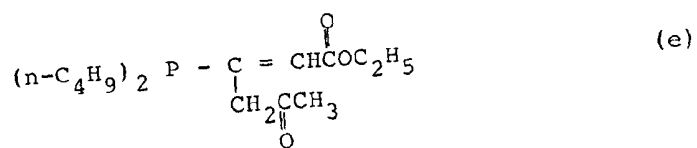
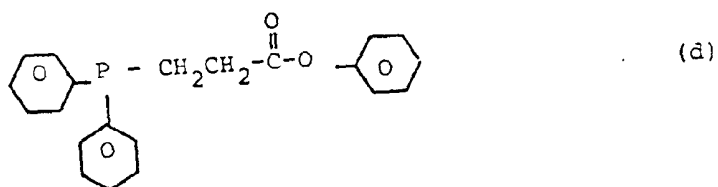
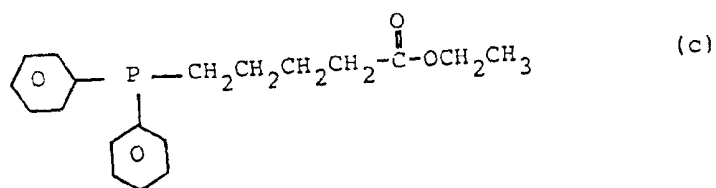
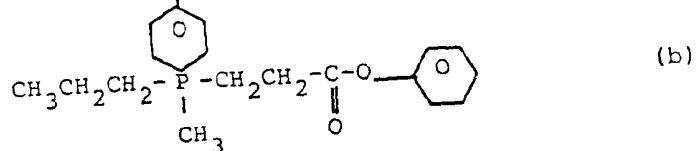
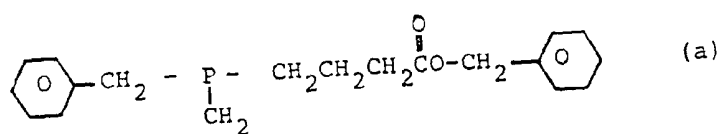
30

35

161908

15

Typiske eksempler på formel II inkluderer:

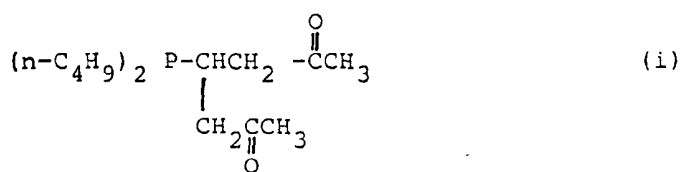
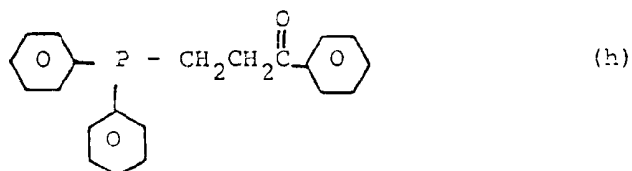
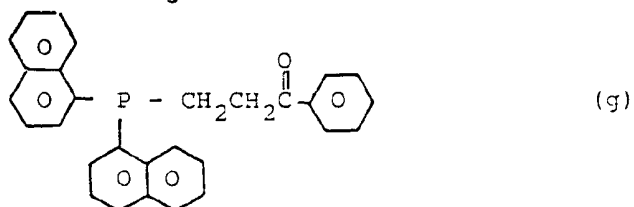
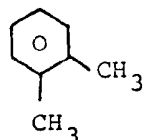
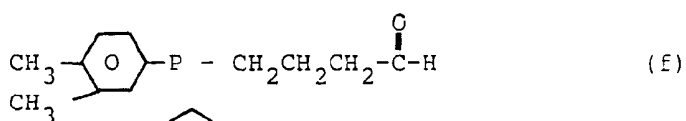


35

161908

16

Typiske eksempler på formel III forbindelser inkluderer:

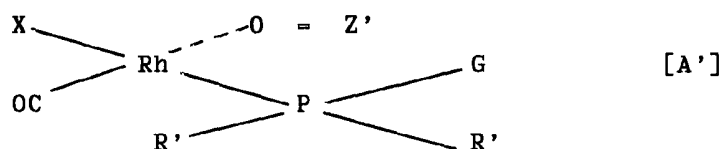


30 Det er funnet at visse konvensjonelle ligander slik som de
celateringsmidler $\text{R}'\text{R}'\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}'\text{R}'$ som beskrives i GB-PS
1.584.740 har en tendens til å deaktivere katalysatorsystemet
ved lave trykk og temperaturer.

35 Det antas viktig at oksogruppen i $-\text{P}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ eller
 $-\text{C}(\text{O})-$ delen i Z er i stand til å bli bundet til rhodium-
atomet for å tilveiebringe den aktiverte katalysator som til-
later hurtig reaksjon med CO og halogenkilden for å øke
reaksjonshastigheten.

det reaktive rhodiumkompleks med formel A kan generelt fremstilles og isoleres ved den typiske reaksjon som involverer oppløsning av $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ eller enhver annen halogenidforbindelse med denne formel i et inert oppløsnings-
 5 middel som diklormetan, benzen, toluen og lignende, under inerte atmosfæriske betingelser. En støkiometrisk mengde fosfin, beregnet på rhodiuminnholdet, tilsettes og blandingen omrøres ved en temperatur fra 0°C og derunder og opptil
 10 kokepunktet for blandingen eller derover. Reaksjonen kan gjennomføres ved overatmosfærisk, atmosfærisk eller underatmosfærisk trykk. Temperatur og trykk er ikke vesentlig. Omrøringen fortsettes inntil reaksjonen er fullført og dette vil selvfølgelig avhenge av de spesifikke benyttede reaktanter, reaksjonsbetingelsene og størrelsen av satsen. Etter
 15 ferdig reaksjon kan man hvis ønskelig separere komplekset fra fortynningsmidlet ved bruk av konvensjonelle prosedyrer.

Strukturen for formel A komplekset, identifisert heri som A', antas skjematisk å være som følger:



hvori R', G og X er som angitt tidligere og Z er $-\text{P}-\text{R}'\text{R}':-\text{COR}''$ eller $-\text{CR}''$, der R'' er R' eller H. Formel A komplekset kan tilblandes i enten cis- eller trans-geometrisk isomer
 30 form, der X- og OC-delene i komplekset A' er som de fremtrer eller er reversert.

Analyser til nu av komplekset A' ved hjelp av NMR og IR har vist at cis-isomeren er tilstede ved romtemperatur.

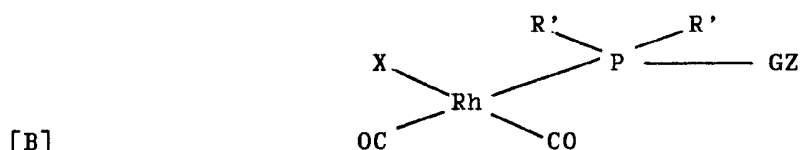
I den katalytiske reaksjon for fremstilling av anhydrid er kan

161908

18

katalysatorkomplekset fremstilles og så tilsettes til reaktoren eller kan dannes in situ under reaksjonen.

Karbonmonoksyd kan kombineres med formel A-komplekser for å danne formel B-kompleksene. Dette kompleks kan representeres skjematisk ved formel B' som følger



der X, R', G og Z er som angitt ovenfor.

Hvis ønskelig kan formel B-kompleksene fremstilles før prosessen ved karbonylering av formel A-kompleksene eller lignende. Form B-kompleksene er ennå ikke isolert men ut fra spektralanalyser av reaksjonsblandingen synes de å ha den antydende struktur. Andre prosedyrer som vil være åpenbare for fagmannen i denne teknikk kan også benyttes for å fremstille formel B-kompleksene.

Konsentrasjonen av ligand som chargerer til den katalytiske reaksjon kan varieres fra et molforhold mellom ligand og rhodium på 50:1 til 1:50 og fortrinnsvis fra 10:1 til 1:10 og helst fra ca. 3:1 til 1:1.

I tillegg til liganden kan man eventuelt ha tilstede et oppløsningsmiddel. Mange i det inerte oppløsningsmidler er kjent som brukbare, i det vesentlige inerte fortynningsmidler og illustrerende for disse er 1,4-dioksan, polytylenglykoldi-etrene eller -estrene, di-fenyleter, sulfolan, toluen, karboksylsyrer såvel som et hvilket som helst annet oppløsningsmiddel eller fortynningsmiddel som ikke påvirker reaksjonen i vesentlig grad. Et foretrukket oppløsningsmiddel er eddiksyre. Bruken av eddiksyre er spesielt fordelaktig for å forhindre utfelling av katalysator under lengere reaksjonstider.

Vesentlig for oppfinnelsen er nærværet i reaksjonsblandingen av en organisk ester eller en forbindelse som under reaksjonsbetingelsene kan omdannes til en organisk ester. Som tidligere antydnet kan esteren tilbakeføres eller den kan bringes til å reagere. Dette vil avhenge av mengden CO som tillates forbrukt av alkohol/esterråstoffet. Når mengden CO som forbrukes er den mengde som er tilstrekkelig til forbruk av alkoholen alene, eller av alkoholen og en del av esteren, blir ikke-omsatt ester resirkulert. Hvis mengden CO som forbrukes er tilstrekkelig til å reagere med all alkohol og ester er det ingen resirkulering. For å unngå en mere kompleks reaksjonsblanding er den organiske del R i esteren RC(O)OR fortrinnsvis identisk med R-delen i tilsatt alkohol.

Esteren kan tilsettes direkte eller blandes in situ. F.eks. kan man tilsettes eddiksyre som vil gi esteren, metylacetat, ved reaksjon med metanol. Det foretrukne råstoff er metanol og metylacetat.

Generelt kan forholdet mellom alkohol og ester variere innen vide grenser. Volumforholdet alkohol:ester varierer fra 100:1 til 1:100 og fortrinnsvis fra 50:1 til 1:50 og aller helst fra 10:1 til 1:10.

Reaksjonen gjennomføres ved milde reaksjonstemperaturer, opptil ca. 170°C, helst fra 50 til 160°C og aller helst fra 105 til 150°C.

Reaksjonstrykket som benyttes er mildere enn det som generelt benyttes. Reaksjonstrykket ligger generelt opptil ca. 28,1 og helst fra 7 til 28,1 kg/cm² man.

Reaksjonstiden varierer avhengig av reaksjonsparametre, reaktorstørrelse og charge, og de individuelle komponenter som benyttes ved de spesifikke prosessbetingelser. Reaksjonen kan gå på sats- eller kontinuerlig basis.

Fremstillingseksempel 1

5 Reaksjonene ble gjennomført i et hvilket som helst hensikts-
messig utstyr, f.eks. en glasstrykkflaske av typen "Fisher
Porter" eller i en 150 eller 300 cm³ reaksjonsautoklav. I
tilfelle glasskolbe kan reagensene chargerer på flere måter.
F.eks. kan alle fast komponenter (LiI, Rh, fosfinligand)
10 chargerer først, kolben så spyles med CO, og metanol,
metylacetat og CH₃I så tilsettes under en CO-strøm. Alterna-
tivt kan et kompleks som RhCO(I)[Ph₂PCH₂CH₂P(O)Ph₂] oppløses
i det flytende råstoff og så tilsettes til kolben som
inneholder LiI. I ethvert tilfelle blir, i det øyeblikket
15 alle reagenser er tilsatt, kolben satt under trykk til 2,1
kg/cm² med CO, tett ved hjelp av en ventil og oppvarmet til
den ønskede temperatur, vanligvis mellom 105 og 125°C. Ved
den ønskede temperatur blir trykket justert til den angitte
verdi med CO. Kolben ble satt under trykk igjen etter hvert
20 0,7 kg/cm² opptak. Reaksjonen ble karakteristisk gjennomført
i løpet av 0,5 til 4 timer.

Fremstillingseksempel II.

25 Den følgende prosedyre ble benyttet med 150 cm³ autoklaven.
Autoklaven ble utstyrt med magnetisk røreverk, indre
kjølevikling, gassprøvetakingsåpning og elektrisk varmeverk.
Før charging av reaktantene vaskes autoklaven med metanol
ved 100°C og 35,2 til 70,3 kg/cm² man syn-gas i 30 minutter.
30 Reaktoren tømmes, åpnes, spyles med aceton og tørkes med
nitrogen. Til den åpne og rensede reaktor chargerer først de
flytende og så de faste reaktanter. Reaktoren lukkes, spyles
med CO og settes så under trykk med CO, vanligvis til 1,4 til
2,1 kg/cm². Under omrøring (ca. 750 omdreininger/minutt)
35 blir reaktorinnholdet oppvarmet til den ønskede tempeatur,
vanligvis mellom 105 og 125°C i 45 minutter. Deretter settes
reaktoren under trykk med CO til det ønskede trykk, vanligvis

mellom 7,0 og 14,0 kg/cm², og settes under trykk igjen etter hvert 2,1 kg/cm² opptak. Reaktoren holdes ved den ønskede temperatur i det spesifiserte tidsrom, vanligvis mellom 0,5 og 5,0 timer. Ved slutten av dette tidsrom blir reaktorinnholdet vanligvis avkjølt til 10°C. En dampfaseprøve tas og analyseres ved hjelp av gasskromatografi med henblikk på CO, H₂, CO₂ og CH₄ pluss andre gassformige hydrokarboner. Reaktorgassfasen luftes av gjennom to tørris-aceton feller og så gjennom en 10 l gallon mettet oppløsning av kalsium hypokloritt for å fjerne jern- og/eller nikkel karbonyler. Reaktoren settes under trykk tre ganger med 6,3 kg/cm² nitrogen og luftes gjennom det samme felle-ventilasjons-system.

Reaktorinnholdet fra glasstrykkflasken eller 150 cm³ autoklav ble helt i en avkjølt flaske spylt med N₂. De flytende produkter ble analysert med en Varian 3700 gasskromatograf utstyrt med en Supelco DB 1701 30M kapillarkolonne eller en HP-5880 gasskromatograf utstyrt med en 1% FFAP på Tenax-kolonne.

De følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen nærmere.

Eksempel 1

En glasstrykkolbe ble chargert med følgende komponenter:

[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	0,2 mM
Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ P(O)Ph ₂	0,4 mM
LiI	3,0 gM
CH ₃ I	4,56 g
Eddiksyre	2,0 g
Metanol	1,6 g
Metylacetat	2,91 g

Ved å følge prosedyren i fremstillingseksempel 1 ble reaksjonen gjennomført ved 115°C og 10,2 kg/cm² totalt

161908

22

driftstrykk. I løpet av en 2,5 timers reaksjonsperiode ble 1 mol CO forbrukt pr. mol chargert metanol. De følgende organiske komponenter ble funnet i reaksjonsvæsken:

5	CH ₃ I	4,5 g
	Metanol	0,0 g
	Eddiksyre	5,0 g
	H ₂ O	Spor

10 Gassforbrukshastigheten var konstant hele tiden. Selektiviteten mot eddiksyre er nær 100 %. Hastigheten er 2,2 mol pr. time og metanolomdanningen er 100 %.

I dette forsøk var metanolomdanningen 100 %. Metylacetat ble fjernet uendret, dvs. det var ingen netto tap eller gevinst. 15 Vanninnholdet var ekstremt lavt, dvs. mindre enn 0,05 vekt-%. Dette forsøk viste også bruken av eddiksyre som oppløsningsmiddel.

20 Lignende resultater oppnås når andre rhodiumkilder benyttes, slik som Rh₂(CO)₄Br₂, Rh(CO)₂AcAc⁺ og K₄Rh₂I₂(SnI₂)₄ og [(n-(C₄H₉)₄N)-[Rh(CO)₂I₂]].
⁺Acetylacetonat.

25 Eksempel 2

Dette eksempel viser dannelsen av både eddiksyre og eddiksyreanhydrid. En glasstrykkflaske ble chargert med følgende komponenter:

30	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	0,2 mM
	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ P(O)Ph ₂	0,4 mM
	CH ₃ I	4,56 g
	LiI	3,0 g
	Metanol	0,8 g
35	Metylacetat	5,8 g

161908

23

Reaksjonen ble gjennomført i 2,5 time ved 115°C og 9,8 kg/cm² totalt driftstrykk. I løpet av dette tidsrom ble mer enn 1 mol CO pr. mol chargert metanol forbrukt. De følgende komponenter ble funnet i produktblandingen ved hjelp av gasskromatografi.

<u>Komponent</u>	<u>Areal-%</u>
Eddiksyre	9,5
Metyljodid	19,1
Metylacetat	44,0
Eddiksyreanhydrid	27,4

Hastigheten for gassforbruket var konstant under hele forsøket. Vann og metanol ble ikke påvist i produktblandingen. Eddiksyredannelsen var 3,1 mol pr. time og selektiviteten, basert på chargert metanol, var nær 100 %, med en metanolomdanning som også var 100 %. Eddiksyreanhydrid-dannelsen var også 3,1 mol pr. time.

Eksempel 3

Ved å følge prosedyren i eksempel 1 ble det gjennomført en reaksjon med forskjellige mengder reaksjonskomponenter. Resultatene er oppsummert neddenfor (alle forsøk: MeOH = 0,8 g, MeOAc = 5,8 g, 115°C, 10,1 kg/cm²)

R	Lil	CH ₃ I	Ph ₂ PCH ₂ P(O))Ph	Mengde eddiksyre
<u>mM</u>	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>mM</u>	<u>mol pr. time</u> ⁻¹
0,4	2,25	4,56	0,4	2,8
0,4	1,5	4,56	0,4	4,0
0,4	0,75	4,56	0,4	2,4
0,4	1,5	6,84	0,4	3,1
0,2	1,5	4,56	0,2	2,4
0,4	1,5	2,28	1,2	5,7
0,4	1,5	2,28	0,4	5,8

161908

24

I alle tilfeller var metanolomdanningen 100 % og mindre enn 0,05 % vann ble påvist i produktblandingen. Gassforbrukshastigheten var konstant under hele reaksjonen. Forsøket viser at forskjellige mengder LiI og CH₃I kan benyttes. Når andre halogenidpromotere benyttes istedet for CH₃I slik som rhodhydrogensyre, etyljodid, trimetylammoniumjodid, metylbromid o.l., oppnås lignende resultater.

Eksempel 4

Flere forsøk ble gjennomført ved forskjellige reaksjonstider for å observere produktblandingen som en funksjon av tid. I hvert tilfelle ble de følgende komponenter benyttet til å begynne med:

[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	0,2 mM
Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ P(O)Ph ₂	0,4 mM
CH ₃ I	4,58 g
LiI	1,5 g
Metanol	0,8 g
Metylacetat	5,8 g

Reaksjonsbetingelsene er de samme som i eksempel 2. Resultatene er oppsummert nedenfor.

Forsøk	Reaksjonstid timer	Produktblanding vekt-%					
		H ₂ O	HOAc	CH ₃ OH	CH ₃ I	MeOAc	Ac ₂ O
1	0,26	2,3	0,4	0,4	37	58	0
2	0,67	0,3	12,5	0,0	38	48	0,1
3	1,7	0,0	12,1	0	38	37	11,0

Dette eksempel viser virkningen av reaksjonstiden på produktfordelingen. I forsøk 1 ble mesteparten av metanolen omdannet til metylacetat fordi utilstrekkelig CO ble forbruk. Vannivået er høyt. I forsøk 2 ble 1 mol CO pr. mol chargert metanol forbrukt og all metanol ble omdannet til i det vesentlige vannfri eddiksyre. I forsøk 3 ble mer enn 1 mol CO forbrukt pr. mol chargert metanol og dette resulterte i et

produkt inneholdende en blanding av 1 det vesentlige eddiksyre og eddiksyreanhydrid.

Eksempel 5

5 Det ble gjennomført et forsøk i henhold til eksempel 1 bortsett fra at LiI ikke ble benyttet. I dette tilfelle ble det ikke observert noen ytterligere reaksjon etter forbruk av 0,75 mol CO pr. mol chargert metanol. Under reaksjonen var
10 gassopptakshastigheten ikke konstant: den ble markert langsommere og opphørte tilslutt. eddiksyredannelsen var ca. 1,0 mol pr. time under den første del av reaksjonen. Produktblandingen var ikke homogen, dvs. at en betydelig mengde katalysatorutfelling var tilstede.

15 Dette eksempel viser viktigheten av metallhalogenidetm LiI. Uten anvendelse av dette er metallomdanningen lav, om-danningsgraden er lav og reaksjonsblandingen er ikke lenger homogen.

Eksempel 6

20 Det ble gjennomført et forsøk i henhold til fremgangsmåten ifølge eksempel 1 bortsett fra at bis(1,2-difenylfeno)etan, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (0,5 mM) ble benyttet istedet for
25 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P(=O)Ph}_2$. I dette tilfelle var det ved 115°C og 10,2 kg/cm² totalt driftstrykk ingen observerbar reaksjon. Gass ble ikke forbrukt og eddiksyre ble ikke observert i reaksjonsblandingen. Ligander som $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ er beskrevet i
30 GB-PS 1.584.740. Som vist ovenfor vil $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ikke kunne virke som ligand under de foreliggende reaksjons-betingelser.

Eksempel 7

35 Det ble gjennomført et forsøk i henhold til eksempel 2 bortsett fra at $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P(=O)Ph}_2$ ikke ble brukt. Karbon-

161908

26

monoksydet var ikke konstant og ingen ytterligere reaksjon ble observert etter at forbruket av ca. 0,82 mol CO pr. mol chargert metanol. Omdanningsgraden til eddiksyre var ca. 1,0 Mt⁻¹ under den første del av reaksjonen.

5

Dette eksempelet viser viktigheten av å bruke en R₁R₁P(CH₂)_n-P(O)R₁R₁-type ligand. Med anvendelse av en slik er det mulig med høy omdanningsgrad til eddiksyre og 100 % metanolomdanning. Når andre ligander slik som
 10 Ph₂P(CH₂)₂COCH₂CH₃; (CH₃)₂P(CH₂)₃P(O)(CH₃)₂:
 (tolyl)₂P(CH₂)₂C(O)OCH₂CH₃ og
 (bezyl)₂P(CH₂)₂P(O)(benzyl)₂ benyttes i stedet for liganden i eksempel 7 oppnås tilsvarende resultater.

15

Eksempel 8

En 150 cm³ autoklav ble chargert med følgende komponenter:

	Rh(CO) ₂ AcAc ^a	3 Mm
	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ P(O)Ph ₂	3 Mm
20	LiI	111 Mm
	CH ₃ I	272 Mm
	CH ₃ OH	7,91 g
	Metylacetat	39 g
	Eddiksyre	10 g

25

^a AcAc er acetylacetonat.

Denne reaksjon ble gjennomført ved 115°C og 10,2 kg/cm² driftstrykk i 2 timer. Etter 2 timer var en betydelig mengde gass forbrukt. Reaktoren ble avkjølt og den resulterende
 30 væskeblanding ble analysert via gasskromatografi. De følgende komponenter ble funnet:

		<u>Vekt-%</u>
	H ₂ O	0,05
	Eddiksyre	26,4
35	CH ₃ OH	0
	CH ₃ I	40
	Metylacetat	21

Eddiksyreanhydrid

11,4

Omdanningshastigheten til eddiksyre var 2,5 M pr. time ⁻¹.Eksempel 9.Fremstilling av kompleks.

En serie forsøk ble gjennomført ved bruk av den følgende generelle prosedyre for å fremstille kompleksene med formlene A' og B'. En oppløsning på 2,5 mmol $C_6H_5PCH_2P(O)(C_6H_5)_2$ i 10 ml metylenklorid ble tilsatt til en oppløsning av 1,25 mmol $[Rh(CO)_2Cl]$ i 10 ml metylenklorid. Blandingen ble omrørt i 10 minutter og metylenkloridet ble fjernet under vakuum. Den resterende viskøse olje ble gjenoppløst i 10 ml etylenklorid og oppløsningsmidlet fordampet igjen. Denne prosedyre ble gjentatt 3-4 ganger.

Resten fra sluttfordampingen ble oppløst i 5 ml metylenklorid. Gule krystaller falt ut ved henstand. Krystallene ble filtrert, vasket med metylenklorid og tørket under vakuum. Røntgenkrystallografisk analyse viste at forbindelsene tilsvarte:



som inneholdt en Rh-O binding. Det infrarøde spektrum viste et enkelt intenst signal ved 1990 cm^{-1} p.g.a. nærværet av koordinerte CO og Rh i komplekset.

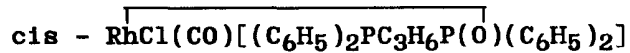
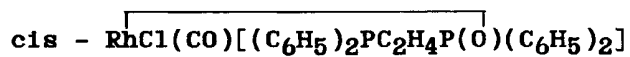
Den ovenfor angitte prosedyre ble fulgt nøyaktig ved å benytte

$(C_6H_5)_2P(CH_2)_n P(O)(C_6H_5)_2$; hvori n var 2, 3 og 4 og ved å benytte $(C_6H_5)_2P(CH_2)_n C(O)OC_2H_5$ hvori n var 2. I alle tilfeller ble det oppnådd gule krystaller som ga IR-spektra tilsvarende det første ovenfor beskrevne kompleks med et intenst signal ved 1990 cm^{-1} , noe som antydte dannelsen av den tilsvarende struktur. Kompleks produktene som ble fremstilt hadde formlene:

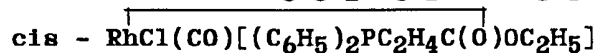
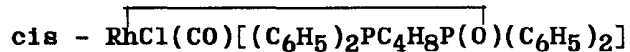
161908

28

5



10



15

Dikarbonylforbindelsene ifølge oppfinnelsen ble fremstilt ved å omsette en andel av hver av de ovenfor nevnte monokarbonylforbindelser, under CO-trykk. IR-spektra viste ved nærvær av to intense signaler, karakteristisk ved 2090 og 2010 cm^{-1} , dannelsen av dikarbonylforbindelsene.

20

25

30

35

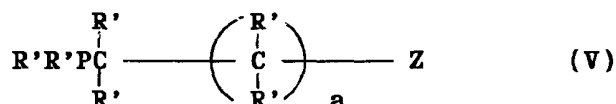
P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av organiske karboksylsyrer med formelen RCOOH og karboksylsyreanhydrider med formelen RC(O)O(O)CR , ved katalytisk omsetning av en alkohol med formelen ROH og karbonmonoksyd i kontakt med en organisk ester med formelen RC(O)OR hvori ROH er metanol eller er blanding av metanol og minst en høyere alkohol; R er alkyl med 1-3 karbonatomer, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

det anvendes et homogent katalysatorsystem bestående i det vesentlige av rhodium og en fosforholdig ligand hvori det er tilstede minst ett oksooksygenatom bundet til et fosforatom eller et karbonatom for å danne en Z gruppe, og $\text{P}-$ eller $\text{C}-$

gruppen i Z -gruppen er bundet minst ett karbonatom fra fosforatomet i molekylene representert ved formlene:

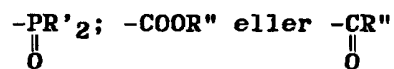


eller



hvor:

R' er fenyl eller fenylalkyl med fra 6 til 10 karbonatomer eller en alkylgruppe med fra 1 til 10 karbonatomer; og hvori en eller flere av R' gruppene kan være erstattet med en Z gruppe men ikke mer enn 3 av R' gruppene i molekylet er erstattet slik; a er et helt tall fra 0-4; b er et helt tall fra 0-3; og Z er valgt blant gruppen bestående av:



der R'' er R' eller H , R' kan være like eller forskjellige og

161908

30

reaksjonen gjennomføres under milde reaksjonsbetingelser ved temperaturer opp til 160°C og trykk opp til 31,6 kg/cm² man.

2.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at fremgangsmåten gjennomføres ved en temperatur fra
50 til 150°C, og et trykk fra 7,0 til 28,1 kg/cm².

3.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som halogenkilde anvender litiumjodid.

4.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at som halogenkilde anvender en blanding av litium-
jodid og metyljodid.

5.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man innstiller molforholdet LiI:Rh til 128:1 til
1:1.

6.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man innstiller molforholdet LiI:CH₃I til 10:1 til
1:10.

7.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man innstiller molforholdet mellom rhodium og
ligand til 3:1 til 1:1.

8.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man innstiller molforholdet ROH:RC(O)OR til 100:1
til 1:100.

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som ligand anvender $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, der Ph
er fenyl.

5

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som reaksjonsoppløsningsmiddel anvender
eddiksyre.

10

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man tilfører rhodium i form av en rhodiumkarbonyl-
forbindelse.

15

20

25

30

35