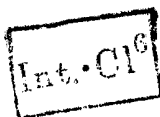


公告本

申請日期	83.6.29
案 號	83105894
類 別	C07C51/2, B01J27/66, 2/18

A4
C4

311909



(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		
一、發明名稱	中 文	甲醇或其活性衍生物之羰基化反應之方法
	英 文	Process for the carbonylation of methanol or a reactive derivative thereof
二、發明人	姓 名	1. 麥可 J. 拜克 2. 約拿單 R. 狄爾渥斯 3. 約翰 G. 桑利 4. 尼格爾·威特利
	國 籍	英 國
三、申請人	住、居所	1. 英國密狄拉賽克·泰肯漢姆沙維爾路10號 2. 英國艾賽克斯·寇確斯特海爾森林巴諾尼亞農場8號 3. 英國北漢伯爾賽德寇汀漢姆·比克班克高登公園7號 4. 英國艾賽克斯·寇確斯特卡爾蒙特高地54號
	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
三、申請人	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
三、申請人	代 表 人 姓 名	理查 D. 克拉克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：	
大類：	
IPC分類：	

B6

英 國 (地區) 申請專利, 申請日期 : 1993, 6, 30 案號 : 9313514.3, ☐有 ☐無主張優先權
1994, 4, 14 9407363.2

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

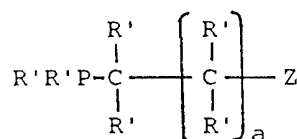
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

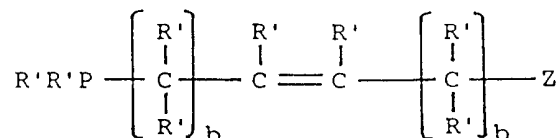
本發明係有關在有鹵化物促進劑及含銨組份與有二齒狀突出的磷-硫配位基之催化劑系統之存在下，甲醇或其活性衍生物之羰基化反應之方法。本發明也係有關新穎銨複合物。

使用混合的硫-氮，-磷及-砷配位基的銨(I)及銨(II)錯合物之製備由H A 何達利(Hodali)及I.M. 凱達泥(Kittaneh)在Dirasat:Nat. Sci. (佐登(Jordan)大學)。1983 10 47-55; CA., 1983 101 16218s裡有述及。

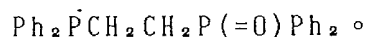
美國專利第4,670,570 號述及在有催化劑系統(本質上由銨金屬原子，含磷配位基及當做促進劑的含鹵素化合物所組成)存在下從醇類製造羧酸的方法。根據美國專利第4,670,570號所述，在該含磷配位基裡至少一個OXO (=O)氧原子附著至磷原子或一個碳原子以形成Z基團而且該P=O或C=O基位於該Z基團裡至少有一個碳原子(較佳是2-4個碳原子從該分子(由下列式子表示)的磷原子被除去，該式子為：



或



一種尤佳的配位基據稱是



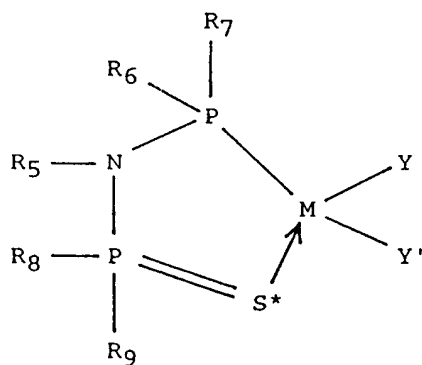
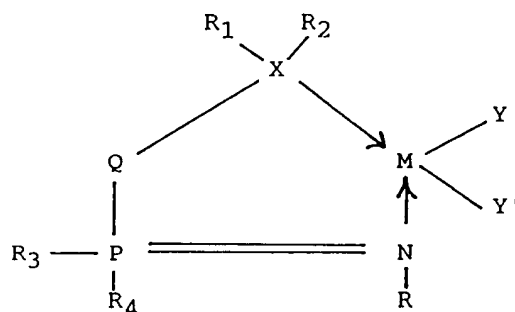
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

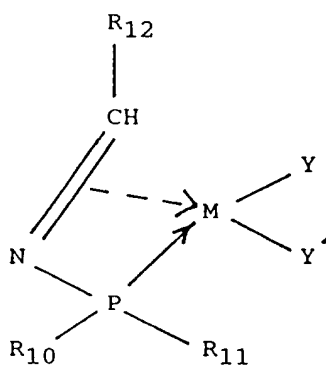
線

五、發明說明()

國際專利申請書公告第W0 92/04118號述及具有磷-氮螯合的配位基之新穎催化劑先驅物附著至一種金屬，其中該金屬最佳是Rh，Ni或Co。該螯合配位基含實質上不是活性的連接主幹結構，其連接兩個不同配價中心或施體（具一個陰離子位置）。根據W0 92/04118該催化劑先驅物具有該通式：



或



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

其中M是VIII B族過渡金屬

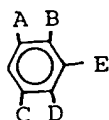
Y, Y' (可以是相同或不同) 選自Co, Cl, 膦及烯烴系烴,

R₁₋₄, R₆₋₁₂是相同或不同的非-活性取代基,

Q選自(CH₂)_n (其中n=1-5), 連接至P的苯環並且X在鄰-位, 烯烴連接該雙鍵的P及X, 及(CH₃)CH

X是P或As

R=取代的芳族性環



其中A, B, C或D選自F, H, NO₂而烷基及E是橋環氮或C-CN基或其異構物, 或

R=SiMe₃或TiCl₂Cp其中Me是甲基而Cp是

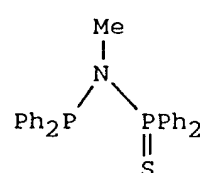
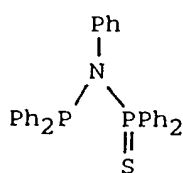
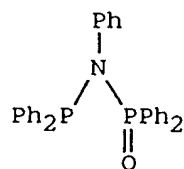
環戊二烯

R₅是芳基或烷基, 及

S*是S, Se, O或N-R, R如上述文中所定義。

使用在W0 92/04118的該標準配位基之中據稱是那些

具有該通式: -



在W0 92/04118所述及的該催化劑先驅物具活性如用來形成醋酸及其衍生物 (如醋酸甲酯) 之甲醇的羰基化反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

應之催化劑。雖然根據 W0 92/04118 該方法據稱於 25℃ 至 200℃ 和壓力從 1 psig (磅/英寸²) 至 5000 psig 可以進行，但是較佳條件據稱是 50℃ 至 120℃ 和 40 至 400 psig 並且只提供溫度範圍在 80-90℃ 和壓力 40 psig 之範例：

在 W0 92/04118 所述及的催化劑先驅物並不完全令人滿意。

根據本發明係提供甲醇或其活性衍生物之液相羰基化反應之方法，其方法含以液體反應組合物（含甲醇或其活性衍生物，鹵素促進劑及含銨組份與二齒狀突出的磷-硫配位基之銨催化劑系統）接觸一氧化碳，該配位基含由實質上未反應的主幹結構（含兩個連接的碳原子或一個連接的碳及一個連接的磷原子）使磷配價中心連接至磷配價或陰離子中心。

在較佳具體實例中，該磷及硫配價中心或磷配價中心及陰離子硫中心經由在該主幹結構的兩個連接的碳原子連接，該主幹結構可包含未分支的烴基-CH₂-CH₂-，分支的烴基如 (CH₃)CHCH₂ 或不飽和烴基如苯環（視需要以非-配位取代基如-Si(CH₃)₃或-CH₃取代）連接在該配位基的磷及硫原子的鄰位上。另一種方法是，該磷及硫配價中心或該磷配價中心及該陰離子硫中心經由在該主幹結構的連接碳及連接磷原子連接。

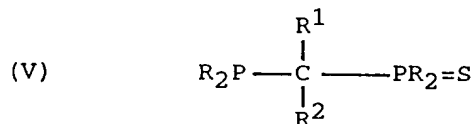
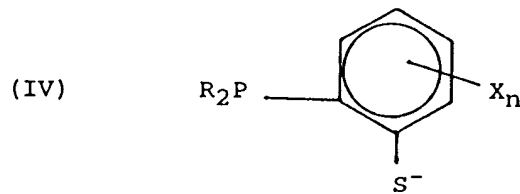
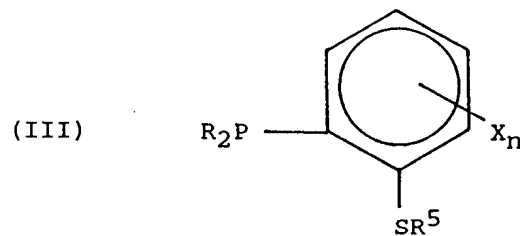
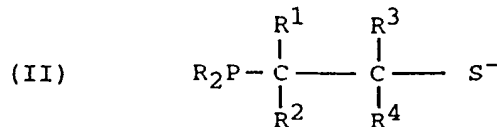
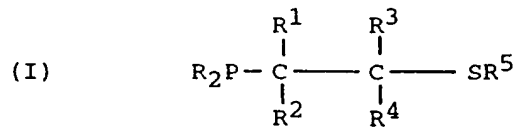
較佳是，該二齒狀突出的磷-硫配位基具有通式 I，II，III，IV 或 V：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()



其中該 R 基個別選自 C₁ 至 C₂₀ 烷基，環烷基，芳基，取代的芳基及視需要取代的芳烷基；該 R⁵ 基選自氫，C₁ 至 C₂₀ 烷基，環烷基，芳基，取代的芳基，鹵基及視需要取代的芳烷基；該 R¹ 至 R⁴ 基個別選自氫，C₁ 至 C₂₀ 烷基及視需要取代的芳烷基；X 是非-配位取代基如 C₁ 至 C₂₀ 烷基，環烷基，芳基，取代的芳基，C₁ 至 C₂₀ 烷氧基，C₁ 至 C₂₀ 烷基硫，三烷基甲矽烷基或三芳基甲矽烷基，較佳是，Si(CH₃)₃ 或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

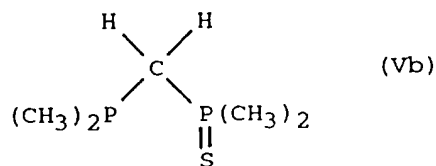
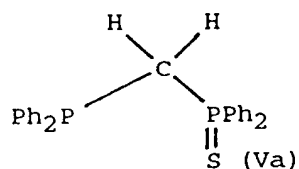
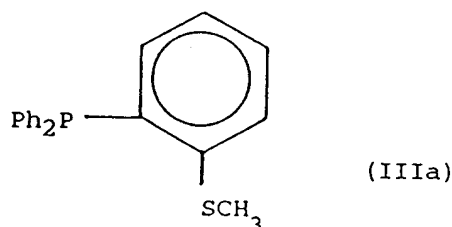
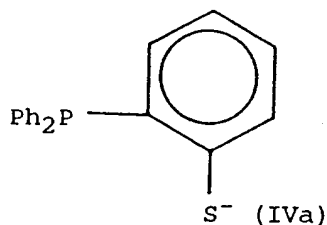
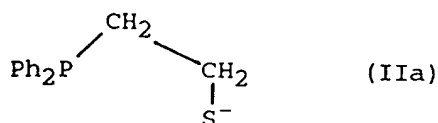
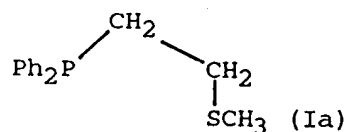
訂

線

五、發明說明()

甲基並且 n 是 0 至 4 較佳是 0 或 1。較佳是，該 R 基各別選自 C_1 至 C_8 烷基，環己基，苯基，乙醯基及苄基。較佳是該 R^1 至 R^4 基個別選自氫或 C_1 至 C_8 烷基。較佳是，當 $n=1$ 時， X 是位於 6-位置的 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 或位於 4-位置時是 $-\text{CH}_3$ 。

較佳配位基的範例有：



其中 R_h 是 .

在本發明的方法中，甲醇的活性衍生物包括二甲醚，醋酸甲酯及甲基鹵化物（例如甲基碘）。本方法的產物有醋酸甲酯及／或醋酸。較佳是，本發明的方法是一種甲醇或其活性衍生物的羰基化反應以產生醋酸的方法。

本發明的方法適合於溫度範圍為 25 至 250℃ 進行，較佳是 50 至 250℃，更佳是 100 至 250℃，然而更佳是 135 至 250℃，最佳是 145 至 200℃。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

本發明的方法適合於壓力範圍為10至200 巴進行，較佳是20至200 巴，更佳是30至200巴，最佳是50至100巴。雖然該促進效果於高壓時最大，但是經濟的考慮可決定工業上使用的壓力。

在本發明的方法裡之反應組合物裡，醋酸當做溶劑存在。

水可以以例如濃度範圍為0.1至20%（較佳是0.1至14%）重量比（以該液體反應組合物的總重量為根據）存在於本發明的方法之液體反應組合物裡。可以將水添加至該液體反應組合物及／或可以當場由甲醇和醋酸溶劑及／或存在於該液體反應組合物的醋酸反應產物之酯化而形成水。

可以以銨複合物的形式（其中該二齒狀突出的磷-硫配位基與銨配位）將催化劑系統的銨組份及二齒狀突出的磷-硫配位基添加至本發明的液體反應組合物。較佳是在添加至該液體反應組合物之前，使具有可取代的基之銨組份在適合的惰性溶劑（如甲醇）裡與該二齒狀突出的磷-硫配位基預-混合。關於這點， Rh^{III} 組份可能並不適合。以此為前提，可以將銨組份以任何適當形式添加，例如 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ ， $[Rh(CO)_2I]_2$ ， $[Rh(Cod)Cl]_2$ ，三氯化銨 III，三氯化銨 III三水合物，溴化銨 III，碘化銨 III，醋酸銨 III酯，二巰基乙醯基丙酮酸銨， $RhCl(PPh_3)_3$ 及 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 。

該催化劑的銨組份可以例如以濃度25-5000 ppm 銨及

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()

銨組份與該二齒狀突出的磷-硫配位基之莫耳比適當的是 1:0.5至1:4 (較佳是1:1之莫耳比) 存在於該液體反應組合物裡。

較佳是, 該鹵素促進劑是一種含碘的有機化合物, 最佳是該鹵素促進劑是烷基碘(較佳是甲基碘)。在該液體反應組合物的烷基碘之濃度較佳是1至30重量百分比, 最佳是5至20重量百分比。

根據本發明也提供一種具有式子 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}]_m$ 或 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{LY}]$ 之銨複合物, 其中L是具有如上文定義之通式, (II), (III), (IV), (V), 較佳是(IIa), (IIIa), (IVa), (Va)或(Vb), Y是一種鹵素, 較佳是氯, 溴或碘而m是低於10, 一般是至少2。

本發明現在由參考下述範例說明, 其中PH-是  而 Me-是 CH_3- 。

所有製備皆於氮氣壓下使用標準史可內克(Schlenk)-線技術進行。在使用前將溶劑乾燥。除非其它另有說明的配位基由 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ 光譜學表示特徵及複合物由 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ nmr, 紅外線光譜及微分析法表示特徵。於周圍溫度在 JEOL EX270分光計記錄NMR光譜並且參考從具 $\bar{\nu}_p = 40480740 \text{ Hz}$ (85%之 H_3PO_4 的理想值) 之溶劑得來的 ^2H 鎖訊號: 正移動在低磁場。在柏金-艾爾莫(Perkin-Elmer) 1600系列付里葉(Fourier)轉變分光計記錄紅外線光譜。

配位基的製備

如同在加拿大化學雜誌(Can. J. Chem) ., 1988, 66,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

1272 由 D E 貝里 (Berry), 丁布朗寧 (Browning), K P 迪克生 (Dixon) 及 R W 希沃特斯 (Hilts) 所述的方法製備該配位基雙(二苯基膦基)甲烷-硫化物 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ {Va}。由在美國化學雜誌協會 J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 2327 由 E 布拉克 (Block), G 歐夫里-歐凱 (Ofori-Okai) 及 J A 祖比愛塔 (Zubieta) 所述及的方法製備該配位基 2-(二苯基膦基)硫酚 $2-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta_{\text{P}} = -11.4 \text{ ppm}$ 二苯基[2-(甲基硫)苯基]膦: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta_{\text{P}} = -12.1 \text{ ppm}$ 。根據歐洲專利申請書公告第 0072560 號所述及的方法製備該配位基 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2$ 及 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2$ 。三苯基膦及 $\text{P}(=\text{S})\text{Ph}_3$ 是商業用材料, 其可得自阿沃瑞契 (Aldrich)。

雙(二甲基膦基)甲烷-硫化物 $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$, {Vb} 之製備

於溫度 0°C 將元素硫 (0.848 克, 26.5 毫莫耳) 在甲苯 (70 厘米³) 的溶液添加至雙(二甲基膦基)甲烷 (ex Strem; 3.6 克, 26.5 毫莫耳) 在甲苯 (60 厘米³) 的溶液共 5 分鐘。於 0°C 將該所得混合物攪拌 30 分鐘, 然後於室溫攪拌 1 小時。於減壓下除去溶劑及未經反應的雙(二甲基膦基)甲烷以產生含 $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (以硫為根據 60% 產率) 及 $\text{Me}_2(\text{S})\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Me}_2$ (40% 產率) 的混合物之白色固體產物 (2.76 克)。

2-(二苯基膦基)乙烷烴硫基鋰 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2(\text{SLi})$ 之製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

本製備法改編由 J R 給吉 (Geigy) FR 1401930 及 J 契爾特 (Chatt), J R 弟沃斯 (Dilworth), J A 史科姆茲 (Schmutz) 及 J A 祖比愛塔 (Zubieta) J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979 1595-99 所述的程序。添加丁基鋰 (在己烷的 0.31 厘米³ 之 2.5 莫耳溶液) 至二苯基膦 (ex Fluka; 0.134 厘米³, 0.144 克, 0.772 毫莫耳) 在二乙醚 (15 厘米³) 的溶液且於室溫將該溶液攪拌 30 分鐘。然後添加乙烯硫化物 (0.46 厘米³, 0.109 克, 0.772 毫莫耳) 並且於室溫將該混合物攪拌 2 小時。該所得鋰 2-(二苯基膦基)乙烷硫醇鹽之芳香溶液不需更進一步處理可適合用來製備該 2-(二苯基膦基)乙烷硫醇鹽陰離子。2-(二苯基膦基)乙烷硫醇鹽: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl₃): $\delta_{\text{P}} = -13.1$ ppm。[2-(甲基硫)乙基]二苯基膦: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl₃): $\delta_{\text{P}} = -13.4$ ppm。

銠催化劑系統之製備

[Rh(CO)LCl]₂之製備, 其中 L 是 Ph₂PCH₂P(S)Ph₂, {Va}

添加 Ph₂PCH₂P(S)Ph₂ (0.099 克, 0.237 毫莫耳) 在甲醇 (1.9 毫升) 的淤漿至 [Rh(CO)₂Cl]₂ (0.046 克, 0.118 毫莫耳) 在甲醇 (1.9 厘米³) 之溶液。於減壓下從該所得混合物除去溶劑以產生橘色固體之產物 (0.110 克, 80 % 產率)。

[Rh(CO)₂Cl]₂與 Me₂PCH₂P(S)Me₂, {Vb}之反應

於溫度 0°C 添加如上述製備之 Me₂PCH₂P(S)Me₂ 及 Me₂(S)PCH₂P(S)Me₂ (0.132 克, 含 0.474 毫莫耳 Me₂PCH₂P

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

(S)Me₂)混合物在甲醇(3.8厘米³)之溶液至[Rh(CO)₂Cl]₂

(0.092克, 0.237毫莫耳)在甲醇(3.8厘米³)之溶液裡。
。直接使用該所得混合物(在甲醇的黃色沉澱物)當做甲
醇的羰基化反應之催化劑。

撥基雙[(P,μ-S)-2-(二苯基膦基)苯硫醇基]二銻(I)齊聚
物{[Rh(CO)L]_m之製備, 其中L是2-(Ph₂P)C₆H₄(S⁻),
IVa}

使[Rh(CO)₂Cl]₂ (0.15 克, 0.385毫莫耳), 2-(二
苯基膦基)硫酚(0.22克, 0.747毫莫耳)及MeOLi (0.07
克, 1.6毫莫耳)之混合物在甲醇(25厘米³)回流30分鐘
。由過濾回收該所得紅-橘色的沉澱產物(0.287克, 88%
產率)。現在較佳是於室溫而非回流溫度一起攪拌試劑30
分鐘。C₁₉H₁₄OPRhS Mr=424.26。計算值 C53.79%, H
3.33%: 實驗值. C 53.66%, H 3.43%。³¹P{¹H}-NMR (丙
酮-d₆) : δ_P=+60.5 ppm (d, ¹J_{PRh}=158 Hz)。ν(C≡O)
=1946厘米⁻¹ (潤滑油膏藥)。

撥基雙[(P,μ-S)-2-(二苯基膦基)乙烷硫醇基]二銻(I)齊
聚物{[Rh(CO)L]_m之製備, 其中L是Rh₂PCH₂CH₂(S⁻), IIa}

添加[Rh(CO)₂Cl]₂ (0.15 克, 0.386毫莫耳)在甲醇
(10厘米³)的溶液至如上述製備的鋰2-(二苯基膦基)
乙烷硫醇鹽之溶液並且將該所得混合物攪拌30分鐘。由過
濾回收橘色沉澱產物(0.264克, 91%產率)。C₁₉H₁₄OPRhS
Mr=376.22。計算值. C 47.89%, H 3.75%: 實驗值 C
48.01%, H 3.49%。³¹P{¹H}-NMR (丙酮-d₆) : δ_P=+63.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

ppm (d, $^1J_{PRh}=158$ Hz) $\nu(C\equiv O)=1947$ 厘米 $^{-1}$ (潤滑油膏藥)。

氣羰基[(P,S)-二苯基{2-(甲基硫)苯基}膦]銦(I) {[Rh(CO)LCI]}之製備, 其中L是2-(Rh₂P)C₆H₄(SMe), IIIa

於室溫-20℃一滴滴添加甲基碘(0.048厘米 3 , 0.109克, 0.772毫莫耳)至2-(二苯基膦基)硫酚(0.227克, 0.772毫莫耳)在甲醇(25厘米 3)的溶液共15分鐘。使該溶液加溫至室溫並且添加[Rh(CO)₂Cl]₂(0.15克, 0.386毫莫耳)在甲醇(10厘米 3)的溶液。將該混合物攪拌2小時並且由沉澱回收暗褐色沉澱產物(0.179克, 49%產率)。
C₂₀H₁₇ClOPRhS Mr=474.75。計算值, C 50.60%, H 3.61%: 實驗值 C 50.88%, H 3.72%。 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR(CDCl₃): $\delta_P=+70.3$ ppm (d, $^1J_{PRh}=158$ Hz) $\nu(C\equiv O)=1998$ 厘米 $^{-1}$ (潤滑油膏藥)。

氣羰基[(P,S)-{2-(甲基硫)乙基}二苯基膦]銦(I) {[Rh(CO)LCI]}之製備, 其中L是Rh₂PCH₂CH₂(SMe), Ia

一滴滴添加甲基碘(0.048厘米 3 , 0.109克, 0.772毫莫耳)至如上述製備之銦2-(二苯基膦基)乙烷硫醇鹽之溶液並且將該混合物攪拌2小時。添加[Rh(CO)₂Cl]₂(0.15克, 0.386毫莫耳)在甲醇(15厘米 3)之溶液至該混合物並且再將該混合物攪拌30分鐘。由過濾回收暗褐色沉澱產物(0.191克, 58%產率)。C₁₆H₁₇ClOPRhS Mr=426.71。計算值, C 45.04%, H 4.02%: 實驗值 C 44.26%, H 3.61%。 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR(CDCl₃): $\delta_P=+72.7$

五、發明說明 ()

ppm (d, $^1\text{J PRh}=162\text{ Hz}$)。 $\nu(\text{C}\equiv\text{O})=1984\text{ 厘米}^{-1}$ (潤滑油膏藥)。

甲醇的羰基反應之一般程序

將甲醇 (22.69克)，醋酸 (59.79克) 及甲基碘 (6.84克) 裝入配備有 Magnedrive (TM) 攪拌器的 150 厘米³ Hastelloy B2 壓熱器。然後以氮沖洗該壓熱器兩次及以一氧化碳沖洗一次。於一氧化碳的一巴 (bara) 初壓下經由電熱圈將該反應混合物加熱至所欲反應溫度。經由小心控制該電熱圈供應的熱量使該反應混合物的溫度維持在該所欲反應溫度的 1°C 之內。使用快速一致的攪拌速率 (1000 rpm)。在第一組的實驗裡配位基 (1.89×10^{-3} 莫耳) 及 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.092克; 2.37×10^{-4} 莫耳) 部份或整個溶在甲醇 (5 克) 裡 (見表 1 及 2) 並且當該壓熱器同時以一氧化碳加壓至 70 barg 的總壓力時，視情況將該溶液或淤漿注入該壓熱器裡。在第二組實驗裡，當該壓熱器同時以一氧化碳加壓至 70 barg 的總壓力時，將銦複合物 (見表 3) 以溶液或淤漿在甲醇 (5 克) 的形式注入該壓熱器裡。在這兩組的實驗裡由從 ballast 容器吸入一氧化碳來維持該壓熱器之壓力。在該反應之後，由吸取一氧化碳監測，該反應混合物被冷卻，將該壓熱器通氣並且由氣相層析分析該反應混合物的試樣，其可確認於該反應時醋酸的形成。使用不同配位基的羰基化反應之結果提供在表 1 至 3 裡。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

表 1
於 185°C 之反應速率

實 驗	配 位 基	速 率 ^a / 升 / 小時
實驗 A	-	2.3
實驗 B	PPh ₃	2.6
實驗 C	P(=S)Ph ₃ ^b	3.5
實驗 D	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ P(=O)Ph ₂	2.7
實驗 E	Ph ₂ PCH ₂ P(=O)Ph ₂	3.0
範例 1	Ph ₂ PCH ₂ P(=S)Ph ₂ (Va)	14.2

- (a) 該速率是一半的甲醇已經被轉化成醋酸的平均速率。
 (b) Ph(=S)Ph₃ 被包括在該最初壓熱器填料並且並不存在於注入該壓熱器的溶液裡。

表 1 的結果表示於溫度 185°C 時，在有三苯基膦（第三膦配位基；實驗 B）存在下的甲醇之羰基化反應之速率只一點點高於沒有膦配位基（實驗 A）存在的速率。在有單齒的第三膦硫化物配位基 P(=S)PPh₃（其使用在實驗 C 裡）之存在下可觀察到速率的改進。本配位基在特性上也比實驗 D 及 E 所使用的第三雙膦一氧化物配位基還優異。然而，根據本發明在有 Ph₂PCH₂P(=S)Ph₂（第三雙膦-硫化物配位基（範例 1））的存在下所得到的該反應速率為沒有膦配位基（實驗 A）所得到的速率之 6.2 倍及為使用實驗 C 的單齒第三膦硫化物配位基所得到的速率之 4.1 倍。而且，在範例 1 所得的羰基化反應速率比在有對應的一氧化物配位基 Ph₂PCH₂P(=O)Ph₂（實驗 E）的存在下所得到的速率高 4.7 倍。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明 ()

表 2
於 150℃ 之反應速率

範 例	配 位 基	速 率 ^a / 升 / 小時
實 驗 F	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2$	0.6
範 例 2	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(=\text{S})\text{Ph}_2(\text{Va})$	7.6

(a) 該速率是一半的甲醇已經被轉化成醋酸的平均速率。

表 2 的結果表示於溫度 150℃ 時，在有 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(=\text{S})\text{Ph}_2$ 的存在下之該羰基化反應速率是使用一氧化物配位基 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(=\text{O})\text{Ph}_2$ 所得的速率之 12.7 倍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 3
於 185°C 之反應速率

實 驗	銻組份及配位基 之複合物	複合物之莫耳數 ($\times 10^4$)	配位基, L	速 率 莫耳 / 升 / 小時
範例 3	[Rh(CO)LCI]	4.74	Ph ₂ PCH ₂ P(S)Ph ₂ (Va)	19.6 ^a
範例 4	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ /2L ^c	2.37 (d)	Me ₂ PCH ₂ P(S)Me ₂ (Vb)	12.7 ^b
範例 5	[Rh(CO)L] _m	4.74/m (d)	2-(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ (S ⁻) (IVa)	6.2 ^a
範例 6	[Rh(CO)L] _m	4.74/m (d)	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ S ⁻ (IIa)	8.9 ^a
範例 7	[Rh(CO)LCI]	3.38	2-(Ph ₂ P)C ₆ H ₄ (SMe) (IIIIa)	4.2 ^a
範例 8	[Rh(CO)LCI]	3.17	Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ SMe (Ia)	4.5 ^a
實驗 A	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂	2.37 (d)	-	2.3 ^a

五、發明說明 ()

- (a) 該速率是一半的甲醇已經被轉化成醋酸的平均速率。
- (b) 最初速率。
- (c) 沒有將所得複合物之特徵記述下來。
- (d) 銻的莫耳 = 4.74×10^{-4} 。

五、發明說明()

表 3 的結果表示於溫度 185℃ 時，當具有二齒突出狀的磷-硫配位基與銨配位之銨複合物裝填至該壓熱器（範例 3 至 8）時，甲醇之羰基化反應之速率明顯的比實驗 A（其中不含二齒狀突出的磷-硫配位基的 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 被裝填至該壓熱器）還高。

實驗 G

使用如表 3 的實驗之相同程序但是只使用 0.474 毫莫耳的 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{LCl}]$ （其中 L 是 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ ）來進行羰基化反應實驗。因此，添加 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ （0.233 克，0.473 毫莫耳）在甲醇（3.8 厘米³）之淤漿至 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ （0.092 克，0.237 毫莫耳）在甲醇（3.8 厘米³）之溶液。由 MS 巴拉克里斯納 (Balakrishna) 等人在無機化學 (Inorg. Chem)。1993 年第 32 冊 5676-5681 所述的程序製備該配位基 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ 。

經過 5 分鐘在該甲醇形成所得 $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{PPh}_2\text{N}(\text{Ph})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]$ 之黃色淤漿並且直接被使用來當做羰基化反應實驗的催化劑填料。在該羰基化反應實驗中，該羰基化反應速率（一半甲醇已經被轉化成醋酸的平均速率）為 3.4 莫耳／升／小時，其低於表 3 根據本發明的配位基之速率。在羰基化反應裡 $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ 之使用在 WO 92/04118 裡有述及。根據本發明這不是一個範例。

範例 9-11

於不同壓力重覆範例 3 並且在表 4 顯示該結果。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()

表 4
於不同壓力之反應速率

範 例	壓力 (barg)	反 應 速 率 (莫耳 / 升 / 小時) ^a
9	30	14.0
10	50	21.2
3	70	19.6
11	100	19.8

(a) 該速率是一半甲醇已經被轉化成醋酸的平均速率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 甲醇或其活性衍生物之羰基化反應之方法)

一種甲醇或其活性衍生物之液相羰基化反應的方法，其包含使一氧化碳和含甲醇或其活性衍生物的液體反應組合物，鹵素促進劑及含銨組份與二齒狀突出的磷-硫配位基之銨催化劑系統接觸，該配位基由實質上不反應的主幹結構(含兩個連接碳原子或一個連接的碳及一個連接的磷原子)使磷配價中心連接至硫配價或陰離子中心。

式子 $[Rh(CO)L]_m$ 及 $[Rh(CO)LY]$ 之新穎銨配位基複合物，其中 Y 是氫，m 是低於 10 的數字及 L 是：

(接下頁)

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

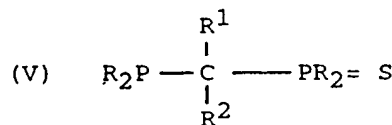
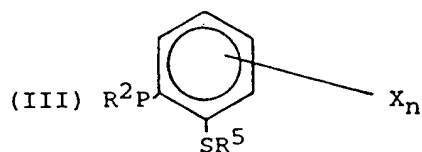
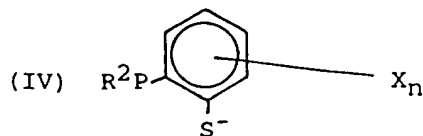
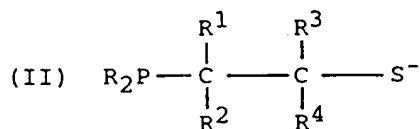
裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(承上頁)



其中該R基係個別選自C₁至C₂₀烷基，環烷基，芳基，取代的芳基及視需要取代的芳烷基；該R⁵基係選自氫，C₁至C₂₀烷基，環烷基，芳基，取代的芳基，鹵基及視需要取代的芳烷基；該R¹至R⁴基係個別選自氫，C₁至C₂₀烷基及視需要取代的芳烷基；X是一個非配位取代基如C₁至C₂₀烷基，環烷基，芳基，取代的芳基，C₁至C₂₀烷氧基，C₁至C₂₀烷基硫，三烷基甲矽烷基或三芳基甲矽烷基，較佳是，Si(CH₃)₃或甲基並且n是0至4，較佳是0或1。

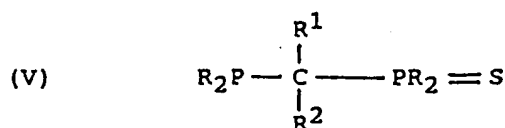
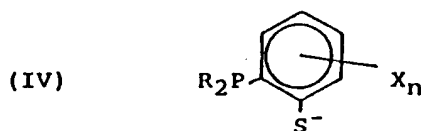
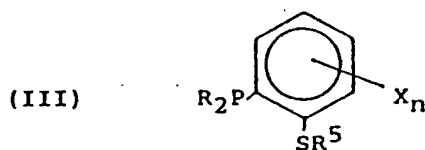
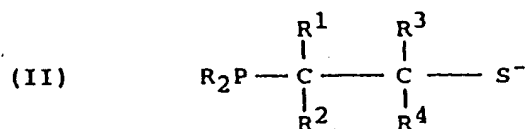
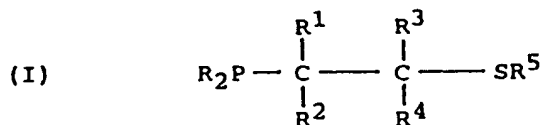
英文發明摘要 (發明之名稱：)

六、申請專利範圍

第83105894號專利申請案

申請專利範圍修正本
修正日期：86年 1月

1. 一種甲醇或其活性衍生物的液相羰基化反應之方法，
該方法包含使一氧化碳和含甲醇或其活性衍生物的液體反應組合物，鹵素促進劑及含銨組份與二齒突出狀的磷-硫配位基的銨催化劑系統接觸，該配位基含由實質上不反應的主幹結構（含兩個連接的碳原子或一個連接的碳及一個連接的磷原子）使磷配價中心連接至硫配價或陰離子中心，其中該二齒突出狀磷-硫配位基係選自含：-



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

六、申請專利範圍

其中該R基個別選自C₁至C₈烷基，環烷基，芳基，取代的芳基及視需要取代的芳烷基；該R⁵基係選自含氫，C₁至C₈烷基，環烷基，芳基，取代的芳基，鹵基及視需要取代的芳烷基；該R¹至R⁴基係個別選自含氫，C₁至C₈烷基及視需要取代的芳烷基；X是一種非配位取代基而n是0至4。

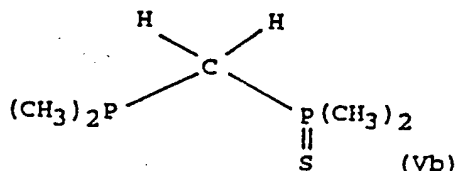
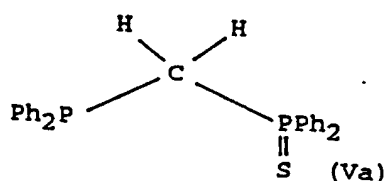
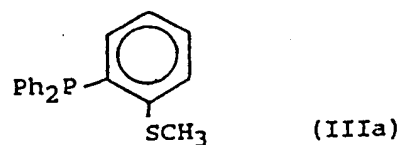
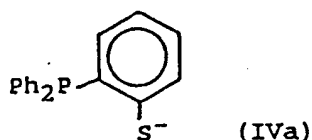
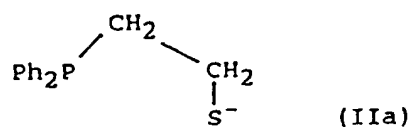
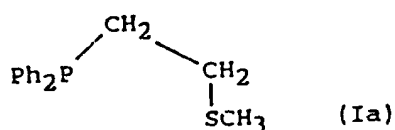
- 2.如申請專利範圍第1項之方法，其中該R基係個別選自含C₁至C₈烷基，環己基，苯基及視需要取代的芳基。
- 3.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該R⁵基係選自含氫，C₁至C₈烷基，環己基，苯基，乙鹵基及苄基。
- 4.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該R¹至R⁴基係個別選自含氫及C₁至C₈烷基。
- 5.如申請專利範圍第1或2項之方法，其中X是Si(CH₃)₃或甲基。
- 6.如申請專利範圍第3項之方法，其中X是Si(CH₃)₃或甲基。
- 7.如申請專利範圍第1項之方法，其中該二齒狀突出的磷-硫配位基係選自含：-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍



其中 Ph 是 

8. 如申請專利範圍第 1, 2 或 7 項之方法, 其中該方法於溫度範圍為 25 至 250℃ 及壓力範圍為 10 至 200 barg 下進行。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法, 其中該液體反應組合物包含濃度範圍為 1 至 30 重量百分比之作為鹵素促進劑之烷基碘, 濃度範圍為 25-5000ppm 之銨組份, 以及附加地含有濃度範圍為 0.1 至 20 重量百分比之水。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法, 其中該銨組份與該二齒狀突出的磷-硫配位基之莫耳比為 1:0.5 至 1:4。
11. 一種生產醋酸之方法, 該方法包含使一氧化碳和液體反應組合物反應, 該液體反應組合物包含甲醇或其活

六、申請專利範圍

性衍生物鹵素促進劑及含銨組成份與二齒狀突出的磷-硫配位基，該配位基由含兩個連接碳原子或一個連接的碳及一個連接的磷原子之實質上不反應的主幹結構，使磷配價中心連接至硫配價或陰離子中心。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該二齒狀突出的磷-硫配位基係選自含如申請專利範圍第1項所定義的I，II，III，IV及V。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該二齒狀突出的磷-硫配位基係選自含如申請專利範圍第7項所定義的Ia，IIa，IIIa，IVa，Va及Vb。
14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該液體反應組合物包含濃度範圍為0.1至20重量百分比之水，濃度範圍為1至30重量百分比之烷基碘，及濃度範圍為25-5000ppm之銨組份。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該銨組份與該二齒狀突出的磷-硫配位基之莫耳比為1：0.5至1：4。
16. 一種催化劑組成物，其包含銨組份及二齒狀突出的磷-硫配位基，其中該配位基係選自含如申請專利範圍第1項所定義的II，III，IV及V。
17. 如申請專利範圍第16項之催化劑組成物，其中該二齒狀突出的磷-硫配位基係選自含如申請專利範圍第7項所定義的IIa，IIIa，IVa，Va及Vb。
18. 如申請專利範圍第16或17項之催化劑組成物，其中該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

銑組份與該二齒狀突出的磷-硫配位基之莫耳比範圍
為1:0.5至1:4。

19. 一種化學式為 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{L}]_m$ 或 $[\text{Rh}(\text{CO})\text{LY}]$ 之銑複合物，
其中L係選自含如申請專利範圍第1項所定義之II，
III，IV及V之二齒狀突出的磷-硫配位基，而Y是鹵素
及m是低於10的數字。
20. 如申請專利範圍第19項之銑複合物，其中L係選自含
如申請專利範圍第7項所定義之IIa，IIIa，IVa，Va
，及Vb之二齒狀突出的磷-硫配位基，而m是至少2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂