

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI 0714196-3 A2**

(22) Data de Depósito: 06/06/2007
(43) Data da Publicação: 26/12/2012
(RPI 2190)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 2/40
C07C 2/74
C07C 11/12

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE 1,7-DIOLEFINAS SUBSTITUÍDAS OU NÃO-SUBSTITUÍDAS ATRAVÉS DA HIDRODIMERIZAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 05/07/2006 DE 10 2006 031 413.1, 18/05/2007 DE 10 2007 023 515.3

(73) **Titular(es):** Evonik Degussa GMBH

(72) **Inventor(es):** Dirk Röttger, Frank Bauer, Falecido, Manfred Neumann, Volker Brehme

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007055540 de 06/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/003559de 10/01/2008

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE 1,7-DIOLEFINAS SUBSTITUÍDAS OU NÃO-SUBSTITUÍDAS ATRAVÉS DA HIDRODIMERIZAÇÃO. A presente invenção refere-se a um processo para a produção de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas através de hidrodimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas na presença de um agente de redução e de um catalisador, que se destaca pelo fato, de utilizar como catalisador um complexo de metal-carbeno.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE 1,7-DIOLEFINAS SUBSTITUÍDAS OU NÃO-SUBSTITUÍDAS ATRAVÉS DA HIDRODIMERIZAÇÃO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção
5 de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas através de hidrodimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas na presença de um agente de redução e de um complexo de metal-carbeno.

1,7-octadieno é usado como co-monômero ou para a reticulação
10 posterior de poliolefinas para a produção de materiais plásticos. Além disso, as 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas representam valiosos materiais de partida para a produção de α,ω -dióis ou α,ω -diaminas ou ácido sebácico, que são novamente interessantes para a produção de poliésteres ou poliamidas ou resinas alquídicas. Além disso, o 1,7-octadieno serve como
15 produto de partida para a produção de 1-octeno – um co-monômero para a produção de materiais plásticos.

N-número de publicações descrevem processos para a produção de 1,7-octadieno a partir de 1,3-butadieno por meio de hidrodimerização.

Gardner e outros descrevem em Tetrahedron Lett. 2 (1972) 163-
20 164, a reação de 1,3-butadieno com ácido fórmico na presença de diferentes catalisadores, tais como, por exemplo, diacetopaládio(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), Li_2PtCl_4 ou complexos de paládio com ligantes fosfina, para formar 1,6-octadieno. Do mesmo modo, descreve-se que em uma reação de 1,3-butadieno com ácido fórmico em dimetilformamida e na presença de um ca-
25 talisador de Li_2PtCl_4 formam-se até 80 % de 1,7-octadieno.

Do mesmo modo, Roffia e outros descrevem em J. Organomet. Chem. 55 (1973) 405-407 descrevem a reação de 1,3-butadieno com ácido fórmico. Como precursor do catalisador utiliza-se $(\text{PPh}_3)\text{PdCl}_2$, o qual é re-
30 duzido nas condições de reação mencionadas. Como produto, obtém-se uma mistura de 1,3,7-octatrieno, 1,7-octadieno e 1,6-octadieno.

Pittmann e outros descrevem em J. Mol. Catal., 15 (1982) 377 – 381, o uso de catalisadores à base de paládio com ligantes

fosfina para a produção de 1,7-octadieno. A maior seletividade de 93 % em relação a 1,7-octadieno é obtida aqui com o uso de ligantes trietilfosfina.

5 A EP 0.004.408 B1 e EP 0.004.410 B1 descrevem um processo para a produção de 1,7-octadieno a partir de 1,3-butadieno na presença de um catalisador de paládio-fosfina. A EP 0.004.410 descreve adicionalmente o emprego de paládio, platina ou ródio em um material portador inerte como co-catalisador.

10 A EP 0.007.666 B1 descreve, do mesmo modo, um processo para a produção de 1,7-octadieno a partir de 1,3-butadieno na presença de um catalisador de paládio-fosfina, este processo destaca-se pelo emprego de formiatos como agentes de redução.

15 A EP 0.012.472 e EP 0.012.475 publicam um processo, no qual o 1,7-octadieno é produzido na presença de um catalisador de paládio e compostos de organofósforo terciários, tais como, por exemplo, organofosfonitas ou organofosfinitas ou misturas destes, a partir de 1,3-butadieno e ácido fórmico ou formiatos.

20 A EP 0.008.139 B1 descreve um processo para a produção de 1,7-octadieno a partir de 1,3-butadieno na presença de um catalisador de paládio, fosfinas terciárias e um solvente, selecionado de dialquilsulfóxidos ou dialquilformamidas, na ausência de uma base.

25 Os dois relatórios de patente abertos à inspeção pública DE 30 24 877 A1 e DE 30 24 878 A1 descrevem um processo para a hidrodimerização de 1,3-butadieno para 1,7-octadieno por meio de um catalisador de paládio-fosfina, em que o hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio-dióxido de carbono é usado como agente de redução.

30 O relatório de patente aberto à inspeção pública DE 30 24 879 A1 descreve um processo para a hidrodimerização de 1,3-butadieno para 1,7-octadieno por meio de um catalisador de paládio-fosfina e um agente de redução, em que um heterociclo de nitrogênio contendo oxigênio é empregado como solvente. Após a separação destilativa do 1,7-octadieno, o resíduo de destilação contendo catalisador é reconduzido à hidrodimerização.

O relatório de patente aberto à inspeção pública DE 30 34 098

A1 descreve um processo para a produção de alcadienos através de hidrodimerização de 1,3-butadieno ou isopreno na presença de um catalisador de paládio ou platina em uma solução de sulfolano, sendo que a mistura de reação apresenta alquilaminoformiatos terciários e compostos de fosfina.

- 5 Também aqui o catalisador é separado após a hidrodimerização e, em seguida, reconduzido à hidrodimerização.

A JP 09-087207 A descreve a dimerização de alcadienos, tal como, por exemplo, 1,3-butadieno, na presença de um agente de redução e de um catalisador de paládio-fosfinita. Neste caso, obtêm-se rendimentos de 10 94,7 % de octadieno, sendo que a pureza do 1,7-octadieno importa em 97,1 %.

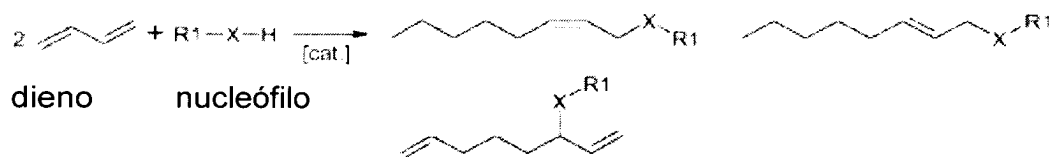
A EP 0.704.417 A2 descreve um processo para a produção de octadienos a partir de 1,3-butadieno e ácido fórmico na presença de um catalisador de paládio com ligantes fosforosos, sendo que a pressão do sistema não está acima da pressão do vapor do butadieno. A proporção quantitativa de 1,7-octadieno para 1,6-octadieno no produto importa em 89 para 11. 15

A DE 101 49 347 A1 publica um processo para a produção de 1-octeno em um processo de dois estágios. No primeiro estágio o 1,3-butadieno é reagido para 1,7-octadieno na presença de um catalisador de telomerização e de um agente de redução, no segundo estágio, o 1,7-octadieno é parcialmente hidrogenado para 1-octeno. Inúmeros compostos de níquel, ródio, paládio e platina são descritos como catalisador de telomerização, entre outros, mencionam-se também compostos de Pd(0) com ligantes carbeno. 2,3-dihidro-1H-imidazol-2-ilidenos 1,3-dissubstituídos, 4,5- 20 dihidro-1H-triazol-5-ilidenos 1,3-dissubstituídos e eventualmente 2,3-dihidrotiazol-2-ilidenos são mencionados como ligantes carbeno adequados. 25

Os WO 2005/047217 e WO 2005/047218 publicam respectivamente, um processo para a produção de 1-octeno em um processo de dois estágios. No primeiro estágio do processo, o 1,3-butadieno é reagido na presença de um complexo de paládio, que contém um ou mais compostos de 30 fósforo monodentados, trissubstituídos e de um doador de hidrogênio em um solvente aprótico polar para formar 1,7-octadieno.

A DE 101 28 144 A1 publica um processo para a telomerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas com nucleófilos, em que um complexo de paládio é empregado como catalisador.

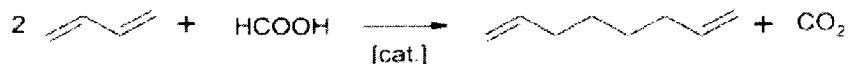
- 5 Por uma telomerização entende-se a reação de olefinas com ligações duplas conjugadas na presença de nucleófilos. Como produtos formam-se compostos, que se compõem de dois equivalentes do dieno, bem como de um equivalente do nucleófilo, em que o produto representa uma mistura de vários compostos – tal como mostra o esquema de reação 1.



10 Esquema de Reação 1

- Como produtos principais de uma telomerização formam-se 2,7-octadienos 1-substituídos, como produtos secundários, formam-se aqui 1,7-octadienos 3-substituídos. Ao usar catalisadores de telomerização, que são modificados com ligantes carbeno, obtêm-se proporções de produto principal para secundário de até 98 para 2 (Chem. Eur. J. 10 (2004) 3891 – 3900).

Em contrapartida, em uma hidrodimerização, a reação de dois equivalentes de uma olefina com ligações duplas conjugadas é efetuada na presença de um agente de redução de acordo com o esquema de reação 2:



Esquema de Reação 2

- 20 O agente de redução empregado em uma hidrodimerização serve como fornecedor de hidrogênio, no caso do ácido fórmico como agente de redução o dióxido de carbono é formado como produto de copulação. O produto principal da hidrodimerização de 1,3-butadieno é 1,7-octadieno.

- 25 O processo da hidrodimerização de 1,3-butadieno para 1,7-octadieno na presença de catalisadores de paládio modificados por fósforo apresenta pequena produtividade (TON), atividade (TOF) e/ou seletividade,

em que esses são definidos da seguinte maneira:

$$\text{TON} = n(\text{produto}) / n(\text{catalisador}) \text{ ou}$$

$$\text{TOF} = n(\text{produto}) / [n(\text{catalisador}) * \text{tempo}]$$

$$\text{seletividade} = n(\text{produto}) / [n(\text{produto}) + n(\text{produtos secundários})].$$

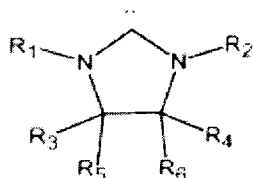
Em geral, compostos de fósforo trivalentes são sensíveis ao oxigênio e são facilmente oxidados para espécies de fósforo pentavalentes correspondentes, ocorrendo uma desativação do catalisador. A recondução desses catalisadores de paládio modificados por fósforo, devido a sua alta sensibilidade, é complicada e tecnicamente só pode ser efetuada com grandes perdas de atividade. Os complexos de paládio(II)-fosfina são reduzidos nas condições de reação da hidrodimerização e formam-se estágios intermediários termicamente instáveis. Se os complexos de paládio são modificados com trialquilfosfinas, então formam-se catalisadores ativos e seletivos com respeito ao 1,7-octadieno. Contudo, as trialquilfosfinas são piróforas, caras e dificilmente aplicáveis em escala técnica. As triarilfosfinas manuseáveis de melhor maneira mostram na hidrodimerização uma seletividade nitidamente pior em comparação com as trialquilfosfinas. Nos processos de acordo com o estado da técnica, esses compostos de fosfina são acrescentados à hidrodimerização em excesso. Também no manuseio de fosfonitas e fosfinitas em instalações em grande escala técnica devem ser tomadas medidas de segurança, pois esses compostos são sensíveis à hidrólise e aos ácidos. Em consequência disto, o uso de ácido fórmico ou de derivados do ácido fórmico na hidrodimerização tem efeito negativo sobre a estabilidade de catalisadores modificados por fosfonita ou fosfinita.

Por isso, o objetivo da presente invenção foi pôr um processo à disposição para a produção de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas através de hidrodimerização, o qual se destaca por um manuseio simplificado do catalisador, como também por uma alta produtividade do catalisador. Especialmente, devem ser obtidas altas seletividades com respeito ao 1,7-octadieno substituído ou não-substituído.

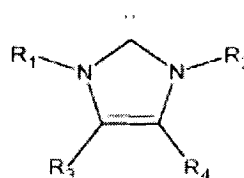
Surpreendentemente, foi verificado, que 1,7-diolefinas substituí-

das ou não-substituídas podem ser produzidas através de hidrodimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas na presença de um agente de redução e de um catalisador de acordo com um novo processo, o qual se destaca pelo fato, de se utilizar como catalisador um complexo de metal-carbeno, que apresenta um metal do 8º até o 10º grupo do sistema periódico e pelo menos um ligante carbeno. O processo de acordo com a invenção apresenta, comparado com processos de acordo com o estado da técnica, uma melhor seletividade, como também uma maior produtividade. No processo de acordo com a invenção, por exemplo, na hidrodimerização de 1,3-butadieno com ácidos fórmicos podem ser realizadas produtividades do catalisador maiores do que 10000. Demonstra-se, especialmente, que no emprego de estabilizadores para as olefinas não cíclicas, selecionadas de fenóis alquilados e radicais N-oxila estáveis, são necessárias menores quantidades de catalisador em comparação com o uso de 4-terc-butilcatecol – para o estabilizador de acordo com o estado da técnica -. Além disso, essa variante do processo de acordo com a invenção, destaca-se por uma baixa formação de produtos secundários. Dessa maneira, o processo de acordo com a invenção apresenta maior segurança do processo em relação a processos de acordo com o estado da técnica, como também uma alta produtividade do catalisador.

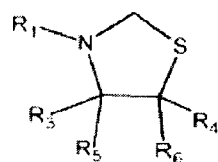
O objeto da invenção é um processo para a produção de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas através de hidrodimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas na presença de um agente de redução e de um catalisador, que é caracterizado pelo fato, de utilizar como catalisador um complexo de metal-carbeno, que apresenta um metal do 8º até o 10º grupo do sistema periódico e pelo menos um ligante carbeno de acordo com a estrutura 1, 2, 3 ou 4



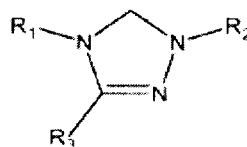
(1)



(2)



(3)



(4)

com:

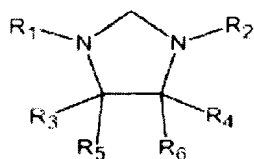
R_1, R_2 são $-(CH_2)_n-B$

B é um grupo arila mono- ou policíclico com 6 a 14 átomos de carbono ou heterociclo mono- ou policíclico com 5 a 14 átomos de carbono e heteroátomos, sendo que esse heterociclo apresenta 1 a 3 heteroátomos, selecionados do grupo N, O e S,

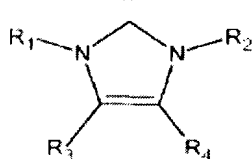
$$n = 0 - 4$$

R_3, R_4, R_5 e R_6 são hidrogênio, grupos alquila, heteroarila, arila, -CN, -COOH, -COO-alquila, -COO-arila, -OCO-alquila, OCO-arila, -OCOO-alquila, OCOO-arila, -CHO, -CO-alquila, -CO-arila, -NH₂, -NH(alquila), -N(alquila)₂, NH(arila), -N(arila)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, ferrocenila, -SO₃H, -PO₃H₂, em que os grupos alquila apresentam de 1 a 12 e os grupos arila de 5 a 14 átomos de carbono e os substituintes do tipo R_3 e R_4 podem ser também parte de um anel alifático ou aromático ligado por meio de ponte e os substituintes do tipo R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, bem como são substituídos ou não-substituídos e os substituintes do tipo R_3, R_4, R_5 e R_6 , do mesmo modo, ao iguais ou diferentes, bem como são substituídos ou não-substituídos.

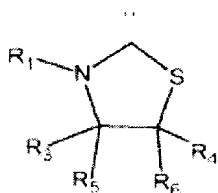
O processo para a produção de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas de acordo com a invenção, através de hidrodimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas na presença de um agente de redução e de um catalisador, destaca-se pelo fato, de utilizar como catalisador, um complexo de metal-carbeno, que apresenta um metal do 8º até o 10º grupo do sistema periódico e pelo menos um ligante carbeno de acordo com a estrutura 1, 2, 3 ou 4



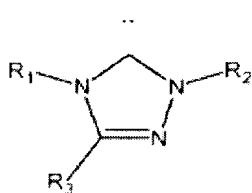
(1)



(2)



(3)



(4)

com:

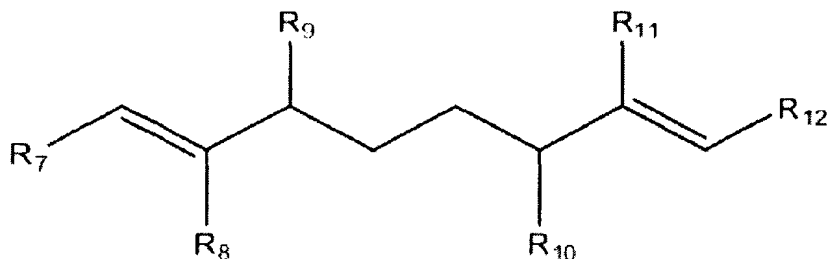
R_1, R_2 é $-(CH_2)_n-B$

B é um grupo arila mono- ou policíclico com 6 a 14 átomos de carbono ou heterociclo mono- ou policíclico com 5 a 14 átomos de carbono e heteroátomos, sendo que esse heterociclo apresenta 1 a 3 heteroátomos, selecionados do grupo N, O e S, preferivelmente, contudo, grupo arila monocíclico com 6 átomos de carbono,

n é 0 – 4, preferivelmente 0 – 1, de modo particularmente preferido, 0

R_3, R_4, R_5 e R_6 são hidrogênio, grupos alquila, heteroarila, arila, -CN, -COOH, -COO-alquila, -COO-arila, -OCO-alquila, OCO-arila, -OCOO-alquila, OCOO-arila, -CHO, -CO-alquila, -CO-arila, -NH₂, -NH(alquila), -N(alquila)₂, NH(arila), -N(arila)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, ferrocenila, -SO₃H, -PO₃H₂, em que os grupos alquila apresentam de 1 a 12 e os grupos arila de 5 a 14 átomos de carbono e os substituintes do tipo R_3 e R_4 podem ser também parte de um anel alifático ou aromático ligado por meio de ponte e os substituintes do tipo R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, bem como são substituídos ou não-substituídos e os substituintes do tipo R_3, R_4, R_5 e R_6 , do mesmo modo, ao iguais ou diferentes, bem como são substituídos ou não-substituídos.

No âmbito desta invenção, entendem-se por 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas, compostos de acordo com a estrutura 9:



(9)

em que R_7 até R_{11} independentes uns dos outros, são um grupo alquila, estes apresentam especialmente de 1 a 4 átomos de carbono, preferivelmente um átomo de carbono ou um grupo halogênio, especialmente cloro.

Em uma forma de concretização particular do processo de acordo com a invenção, os complexos de metal-carbeno apresentam ligantes carbeno com substituintes do tipo R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 ou R_6 , que apresentam pelo menos um substituinte do grupo H, -CN, -COOH-alquila, -COO-arila, -OCO-alquila, OCO-arila, -OCOO-alquila, OCOO-arila, -CHO, -CO-alquila, -CO-arila, -NH₂, -NH(alquila), -N(alquila)₂, NH(arila), -N(arila)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, ferrocenila, -SO₃H, -PO₃H₂, em que os grupos alquila apresentam de 1 a 12 e os grupos arila de 5 a 14 átomos de carbono.

No processo de acordo com a invenção, utilizam-se preferivelmente complexos de metal-carbeno, que apresentam um metal, selecionado de níquel, ródio, paládio e/ou platina. Contudo, de modo particularmente preferido, são utilizados complexos de metal-carbeno, que apresentam paládio como metal.

No contexto desta invenção, entendem-se por ligantes carbeno tanto carbenos livres, que podem agir como ligantes, como também carbenos coordenados ao metal. No processo de acordo com a invenção, utilizam-se preferivelmente complexos de metal-carbeno, que apresentam pelo menos um ligante carbeno, selecionado das estruturas 1 a 4 com R_3 até R_6 sendo hidrogênio. Preferivelmente, os complexos de metal-carbeno utilizados apresentam pelo menos um ligante carbeno de acordo com a estrutura 2

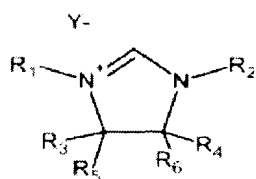
com R_3 e R_4 sendo hidrogênio. De modo particularmente preferido, utilizam-se complexos de metal-carbeno, que apresentam pelo menos um ligante carbeno de acordo com a estrutura **2** com R_3 e R_4 sendo hidrogênio e R_1 e R_2 com n sendo 0 e B sendo um grupo fenila ou grupo 2,4,6-trimetilfenila.

5 Exemplos de ligantes carbeno, que correspondem às estruturas gerais 1 ou 2 e complexos, que contêm tais ligantes, já são descritos na literatura técnica (W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2162; V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 2000, 595, 10 186; DE 44 47 066).

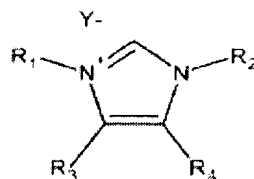
O metal do catalisador, no caso do qual se trata preferivelmente de paládio e com o qual os catalisadores ativos são formados nas condições de reação, pode ser introduzido no processo de acordo com a invenção, de várias maneiras:

15 a.) como complexo de paládio-carbeno, em que o paládio está preferivelmente nos estágios de oxidação (II) ou (0).

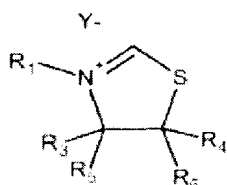
b.) na forma de precursores, a partir dos quais os catalisadores são formados in-situ. Isso pode ocorrer através da ampliação da esfera do ligante ou através da quebra de estruturas de ponte, partindo de sais de metais ou complexos de metais. Uma outra possibilidade é a troca de ligantes coordenados ao metal central por ligantes carbeno. Nesse caso, utilizam-se preferivelmente compostos de paládio(0) e/ou paládio(II), de modo particularmente preferido, utilizam-se acetato de paládio(II), acetilacetato de paládio(II) e/ou bis(dibenzilidenacetona)paládio(0). Os ligantes carbeno de acordo com as estruturas 1 até 4 são utilizados na forma de carbenos livres ou como complexos de metais ou produzidos in situ a partir de pré-estágios de carbeno. Como pré-estágios de carbeno prestam-se, por exemplo, sais dos carbenos de acordo com as estruturas 5 até 8,



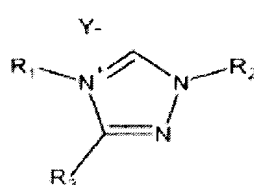
(5)



(6)



(7)



(8)

em que os substituintes do tipo R_1 a R_6 têm o mesmo significado como nas estruturas 1 até 4 e Y representa um grupo aniônico de carga simples ou de acordo com a estequiometria, representa proporcionalmente um grupo aniônico com carga múltipla.

- 5 Exemplos de Y são halogenetos, hidrogenossulfato, sulfato, sulfatos de alquila, sulfatos de arila, boratos, hidrogenocarbonato, carbonato, carboxilatos de alquila, carboxilatos de arila. A partir dos sais de carbenos, os carbenos correspondentes podem ser liberados, por exemplo, através da reação com uma base. Como bases são adequados, por exemplo, hidretos
- 10 de metais, alcoólatos de metais, metais de carbonila, carboxilatos de metais, amidas de metais ou hidróxidos de metais.

- A quantidade depende fortemente do tipo de base utilizada. No caso dos complexos de metal-carbeno utilizam-se, preferivelmente, de 0 a 50.000 mols de base por mol de metal, preferivelmente de 0,5 a 5000, de modo particularmente preferido, de 0,5 a 500 mols de base pro mol de metal.
- 15 Também é possível utilizar uma mistura de várias bases.

- A concentração do catalisador, indicada formalmente em ppm (massa) de metal em relação à massa total da mistura de reação, importa no início da hidrodimerização no processo de acordo com a invenção, preferi-
- 20 velmente de 0,01 ppm a 5000 ppm, preferivelmente de 0,1 a 1000 ppm, de modo particularmente preferido, de 0,1 a 500 ppm e de modo muito particularmente preferido, de 1 a 100 ppm. Em uma forma de concretização particular do processo de acordo com a invenção, essa concentração do catalisa-

dor pode importar de 1 a 50 ppm. A proporção [mol/mol] do ligante carbeno para metal importa preferivelmente de 0,01:1 a 250:1, preferivelmente de 0,1:1 a 100:1, de modo particularmente preferido, de 1:1 a 20:1.

5 O ligante carbeno pode ser acrescentado à reação em substância, dissolvido ou na forma de complexos de metais. Um ligante adicional pode ser acrescentado à reação a qualquer momento e no ponto desejado no reator em substância, como solução ou na forma de um complexo de metal. Do mesmo modo, esse ligante adicional pode ser um carbeno ou um pré-estágio de carbeno ou então, pertencer a uma outra classe de ligantes, tais
10 como, por exemplo, ligantes de fósforo, especialmente trifenilfosfina. No processo de acordo com a invenção, utilizam-se preferivelmente catalisadores, que não apresentam quaisquer ligantes fosforosos, de modo particularmente preferido, utilizam-se catalisadores, que apresentam exclusivamente ligantes carbeno e de modo muito particularmente preferido, catalisadores, que apre-
15 sentam exclusivamente ligantes carbeno de acordo com as estruturas 1, 2, 3 ou 4.

O catalisador pode ser separado após o processo de hidrodimerização e ser reconduzido para uma reação renovada. Essa separação pode ser efetuada, por exemplo, através de uma destilação, extração, precipitação
20 ou adsorção. Se o catalisador está inteira ou parcialmente presente em uma segunda fase, esta pode ser efetuada através de uma simples separação das fases.

Com base nas atividades e estabilidades do catalisador, nos processos de acordo com a invenção, é possível utilizar quantidades extre-
25 mamente pequenas de catalisador. Por esse meio, há a opção, de não precisar reconduzir o catalisador com base nas baixas concentrações na mistura de reação.

Quando se utiliza um complexo de metal-carbeno, cujo índice de oxidação é > 0 , então este complexo pode ser opcionalmente pré-reduzido
30 antes da hidrodimerização. O agente de redução empregado para este fim pode ser idêntico com o agente de redução empregado na hidrodimerização. Agentes de redução possíveis são, por exemplo, ácido fórmico, formiatos,

hidrogênio, borohidretos de metal alcalino, hidretos de alumínio de metal alcalino ou boranas.

No processo de acordo com a invenção, as olefinas não cíclicas são preferivelmente utilizadas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas, selecionadas de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, cloropreno ou misturas correspondentes, que apresentam olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas, tais como, por exemplo, as formadas de um processo de craqueio. No processo de acordo com a invenção, utiliza-se preferivelmente 1,3-butadieno.

As olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas podem ser usadas estabilizadas ou não estabilizadas. Como estabilizadores prestam-se preferivelmente inibidores de ação radical, tais como, por exemplo, fenóis alquilados, catequinas alquiladas ou radicais N-oxila estáveis. No processo de acordo com a invenção, são usadas especialmente olefinas não cíclicas, que ou não apresentam qualquer estabilizador ou apresentam um estabilizador, selecionado de fenóis alquilados ou de radicais N-oxila estáveis. No processo de acordo com a invenção, utilizam-se preferivelmente olefinas não cíclicas, que apresentam fenóis alquilados ou radicais N-oxila estáveis como estabilizador. Radicais N-oxila estáveis são particularmente preferidos como estabilizador, tais como, por exemplo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilas substituídas ou não-substituídas na posição 4, especialmente 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila ou 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila. No processo de acordo com a invenção, o estabilizador também pode ser acrescentado à mistura de reação separado das olefinas não cíclicas.

Como agentes de redução no processo de acordo com a invenção, podem ser usados ácido fórmico, formiatos e/ou hidrogênio, o ácido fórmico é preferivelmente usado. Exemplos de formiatos são formiato de amônio, sais orgânicos, tais como, por exemplo, formiato de trietilamônio, formiato de trimetilamônio, formiato de tripropilamônio e sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos, especialmente formiato de lítio, formiato de sódio, formiato de potássio, formiato de magnésio e formiato de cálcio. Os formia-

tos podem ser acrescentados à reação em substância ou em forma dissolvida ou ser produzidos in situ. Dessa maneira, a partir da reação de ácido fórmico com os hidróxidos de metais é possível produzir os formiatos de metal alcalino, mas estes também podem ser produzidos a partir dos hidróxidos de metais e monóxido de carbono. Gases contendo monóxido de carbono, por exemplo, gás de síntese (mistura de H_2/CO) podem ser usados como fonte de monóxido de carbono.

Para a formação de um mol de 1,7-octadieno de dois moles de butadieno, necessita-se de um mol de ácido fórmico ou formiato (estequiometria da reação). Dependendo do decurso da reação, a quantidade total e eventualmente um excesso de agente de redução podem ser acrescentados inteiramente no início da reação. Alternativamente, o agente de redução pode ser acrescentado no decorrer da reação. Se no processo de acordo com a invenção, o ácido fórmico é adicionado como agente de redução, então o ácido fórmico deveria ser acrescentado dosadamente no decorrer da reação. Se o ácido fórmico é previamente introduzido, então é possível observar uma desativação do catalisador.

Se o hidrogênio é usado como agente de redução, a pressão da partícula importa preferivelmente de 0,1 a 30 MPa (1 a 300 bar), preferivelmente de 0,1 a 6,4 MPa (1 a 64 bar). O hidrogênio é preferivelmente usado em forma pura ou em misturas com outros gases, por exemplo, dióxido de carbono ou nitrogênio.

É possível usar vários agentes de redução um ao lado do outro, por exemplo, ácido fórmico e hidrogênio.

No processo de acordo com a invenção, a proporção [mol/mol] entre a olefina não cíclica usada com pelo menos duas ligações duplas conjugadas e o agente de redução, importa preferivelmente de 1:1 a 10:1, preferivelmente de 2:1 a 4:1 e de modo particularmente preferido, de 2:1 a 3:1.

No processo de acordo com a invenção, utilizam-se preferivelmente solventes, que são inertes nas condições da reação ou mostram um comportamento amplamente inerte. Solventes adequados são, entre outros, hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, aminas, tais como,

por exemplo, piridina e 2,6-lutidina, amidas, tais como, por exemplo, N-metilpirrolidina, acetamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, nitrilas, tais como, por exemplo, acetonitrila e benzonitrila, cetonas, tais como, por exemplo, acetona e metiletilcetona, ésteres de ácido carboxílico, tal como, por exemplo, éster etílico de ácido acético, éteres, tal como, por exemplo, éter metil-terc.-butílico, tetrahidrofurano, dioxano, anisol, éter alquílico e arílico de etilenoglicol, dietilenoglicol e polietilenoglicol e outros solventes polares, tais como, por exemplo, dimetilsulfóxido, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona, sulfolano, propilenocarbonato ou óxido de tetrahidrotiofeno. Líquidos iônicos, por exemplo, sais de imidazólio ou piridínio, também podem ser usados como solventes. Os solventes podem ser usados sozinhos ou também como misturas de diversos solventes. No processo de acordo com a invenção, utilizam-se preferivelmente solventes, que apresentam uma constante de dieletricidade relativa de 30 a 100 (a uma temperatura de 20°C), especialmente solventes, selecionados de N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido e dimetilacetamida.

Muitas vezes é vantajoso efetuar a hidrodimerização na presença de bases. Exemplos de bases adequadas são hidróxidos de metais, especialmente hidróxidos de metais alcalinos e hidróxidos de metais alcalino-terrosos, carbonatos de metais e bicarbonatos de metais, especialmente carbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos e bicarbonatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, hidróxidos de íons de amônio e fosfônio quaternários, alcoolatos, enolatos, fenolatos, sais de metais de ácidos carboxílicos, amidas de metais, tais como, por exemplo, amida de sódio ou dietilamida de lítio e bases de nitrogênio orgânicas, especialmente aminas, tais como, por exemplo, trietilamina, trioctilamina ou piridina. O dióxido de carbono também pode ser usado como base. Preferivelmente, utilizam-se hidróxidos de metais alcalinos, alcoolatos de metais alcalinos ou aminas terciárias como bases no processo de acordo com a invenção.

A quantidade de base utilizada, que pode ser acrescentada à hidrodimerização, depende fortemente do tipo da base utilizada. No proces-

so de acordo com a invenção, utilizam-se preferivelmente de 0 % em mol até 100 % em mol, preferivelmente de 0 % em mol até 50 % em mol, de modo particularmente preferido, de 0 % em mol até 20 % em mol e de modo muito particularmente preferido, de 0 % em mol até 10 % em mol, de componente
5 básico em relação à olefina usada. Também é possível, usar uma mistura de várias bases no processo de acordo com a invenção.

Para o processo de acordo com a invenção é vantajoso que não haja quaisquer componentes ácidos na mistura de reação, pois esses levam à crescente formação de produtos secundários através de isomerização.
10 Esta pode ser assegurada pelo emprego de agentes de redução neutros, tais como, por exemplo, hidrogênio ou formiatos.

Ao empregar ácido fórmico puro como agente de redução, é possível acrescentar uma quantidade equimolar de uma base, tal como, por exemplo, trietilamina. É dada preferência a um processo de acordo com a
15 invenção, no qual o agente de redução ácido fórmico é completamente reagido sem ou com uma quantidade subestequiométrica, isto significa uma proporção estequiométrica de base para ácido fórmico de 0:1 até 1:1. A forma de concretização, na qual a dosagem do ácido fórmico é realizada à temperatura ambiente, pelo que, com base na alta velocidade de reação,
20 resulta uma reação espontânea e nenhum ácido fórmico pode se enriquecer na mistura de reação, é particularmente preferida. Neste caso, a quantidade de base necessária diminui nitidamente ou é possível, mesmo, desistir dela.

A hidrodimerização no processo de acordo com a invenção, é preferivelmente efetuada com uma pressão de 0,1 a 10 MPa (1 a 100 bar) e
25 preferivelmente de 0,6 a 2,5 MPa (6 a 25 bar).

A temperatura durante a hidrodimerização no processo de acordo com a invenção, importa preferivelmente de 20 a 160°C, preferivelmente de 60 a 120°C e de modo particularmente preferido, de 70 a 100°C.

O processo de acordo com a invenção pode ser efetuado contínuo ou descontinuamente e não está limitado ao emprego de certos tipos de reatores. Exemplos de reatores, nos quais a reação pode ser efetuada, são reator de caldeira de agitação, cascata de caldeira de agitação, tubo de cor-
30

rente e reator de laços. Também são possíveis combinações de vários reatores, por exemplo, um reator de caldeira de agitação com tubo de corrente ligado em série.

O calor de reação formado durante a reação é evacuado por processos conhecidos, por exemplo, através de resfriadores internos ou externos. De modo concreto, isso pode significar o emprego de reatores de feixes tubulares, reatores com do tipo "cold-finger", serpentinas ou placas de refrigeração ou o resfriamento de uma corrente de refluxo (reatores com circuito, reciclagem).

Para o processo de acordo com a invenção, não é necessário obter uma conversão completa da olefina não cíclica na reação de hidrodimerização. A conversão da olefina não cíclica, portanto, encontra-se preferivelmente de 40 % a 100 %, de modo particularmente preferido, de 60 % a 99 %, de modo muito particularmente preferido, de 85 % a 98 %. Em uma conversão completa da olefina não cíclica no processo de acordo com a invenção, pode ocorrer a formação múltipla de produtos secundários, visto que o agente de redução não reage completamente. O uso de ácido fórmico como agente de redução pode levar, neste caso, a reações de isomerização. Ao usar hidrogênio como agente de redução em uma conversão completa podem ser observadas hidrogenações. A hidrodimerização no processo de acordo com a invenção é vantajosamente efetuada com exclusão de oxigênio, pois o oxigênio favorece a polimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas e com isso, diminui o rendimento de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas.

Todos os edutos do processo de acordo com a invenção podem ser previamente introduzidos juntos e, em seguida, ajustadas as respectivas condições de reação. Em uma forma de concretização particular do processo de acordo com a invenção, inicialmente o catalisador é produzido in situ e, em seguida, é efetuada a adição do estabilizador e da olefina não cíclica e as respectivas condições de reação são ajustadas posteriormente. No processo de acordo com a invenção, recomenda-se especialmente acrescentar o agente de redução dosadamente no decorrer da reação e não introduzir

previamente – especialmente no caso de usar ácido fórmico como agente de redução. Já uma adição dosada demasiadamente rápida do ácido fórmico como agente de redução pode levar a rendimentos mais baixos de 1,7-diolefinas.

- 5 Os seguintes exemplos devem esclarecer detalhadamente o processo de acordo com a invenção, sem que a invenção seja limitada a essa forma de concretização.

Exemplo 1: Produção do ligante carbeno bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol

- 10 A produção do cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio é efetuada de acordo com o processo descrito em Organometallics 1999, 18, 529 – 533. O cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio produzido dessa maneira é convertido para o cresolato correspondente tal como segue: 2,35 g de NaOH são dissolvidos em 45 g de água e, em seguida, são acrescentados 12,7 g de o-cresol fundido. Forma-se um líquido cinza lácteo. Esta so-
- 15 lução é lentamente acrescentada sob agitação, a uma solução de 20 g de cloreto de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio em 45 g de água. Precipita um sólido cinza claro, que é filtrado com uma frita G4. Em seguida, lava-se com um pouco de água e éter metil-terc.-butilico. Após a secagem, são obti-
- 20 dos 18,9 g de bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol, isso corresponde a um rendimento de 91 %.

Exemplo 2: (100 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado com 4-terc.-butilcatecol):

- Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio (47,5 % de Pd, Fa. Acros), 0,312 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,108 g de metanolato de sódio (> 97 %, Fa. Merck) são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada (NMP, $\geq$ 99,5 %, Fa. Merck) e agitados por 1 hora a 50°C. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados
- 30 240 g de 1,3-butadieno (1,3-butadieno 2,6, estabilizados com cerca de 100 ppm de 4-terc.-butilcatecol (TBC), da Fa. Oxeno Olefinchemie GmbH), a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido.

do. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,1 MPa (11 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 30 minutos, 101 g de ácido fórmico (98 – 100 %, Fa. Riedel-de Haen) são acrescentados dosadamente. A pressão é mantida constante a (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 31,7 litros. O tempo de pós-reação importa em 15 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. Após uma destilação de um estágio a (50 mbar) e uma temperatura residual máxima de 80°C efetua-se uma outra análise por meio de cromatografia gasosa. A tabela 1 mostra os respectivos resultados da análise em porcentagem superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 1

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	2,1	69,4	1,6	0,1	26,7	0,1
destilado	0	97,4	2,4	0,1	0	0,1
resíduo de destilação	0	6,2	0,3	0	92,7	0,8

215,7 g de octadienos são obtidos como destilado, isso corresponde a um rendimento isolado de 89,3 %. A pureza em relação a 1,7-octadieno importa em 97,4 %. A conversão do ácido fórmico é completa.

Exemplo 3 (50 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado com 4-terc.-butilcatecol)

Sob gás protetor, 0,056 g de acetato de paládio, 0,26 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,108 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada e agitados por 1 hora a 50°C. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuada de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 240 g de 1,3-butadieno (estabilizados com cerca de 100 ppm de 4-terc.-butilcatecol) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,4 MPa (14 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 30 minutos,

93 g de ácido fórmico são acrescentados dosadamente. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de < 1 litro. O tempo de pós-reação importa em 30 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. A tabela 2 mostra os respectivos resultados da análise em porcentagem superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 2

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	14,2	7,3	7,6	0,3	70,2	0,7

Obtêm-se 318,4 g de mistura de produto bruto. A quantidade residual de ácido fórmico importa em 82,4 g (determinada titrimetricamente), isto é, a conversão perfaz apenas 11 % em relação ao ácido fórmico utilizado.

Exemplo 4 (não de acordo com a invenção)

Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio, 0,134 g de iodeto de 1,3-dimetil-imidazólio (produzido de acordo com o exemplo 1 A no WO 97/34875) e 0,108 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada e agitados por 1 hora a 50°C. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 240 g de 1,3-butadieno (estabilizados com cerca de 100 ppm de 4-terc.-butilcatecol) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 14 bar por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 64 minutos, 101 g de ácido fórmico são acrescentados dosadamente. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. Nenhum desprendimento de gás residual é medido. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. A tabela 2 mostra uma sinopse dos resultados de análise.

Tabela 3

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	10,5	0	0	0,3	88,8	0,4

Não foi possível detectar nenhum 1,7-octadieno na mistura do produto bruto.

Exemplo 5 (não de acordo com a invenção)

- 5 Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio, 0,109 g de cloreto de 1,3-di-i-propil-imidazólio (> 97 %, Fa. ABCR) e 0,108 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada e agitados por 1 hora a 50°C. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados
- 10 240 g de 1,3-butadieno (estabilizados com cerca de 100 ppm de 4-terc.-butilcatecol) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,1 MPa (11 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 65 minutos,
- 15 101 g de ácido fórmico são acrescentados dosadamente. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 2,9 litros. O tempo de pós-reação importa em 30 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. A tabela 4 mostra uma sinopse dos resultados de análise.

20

Tabela 4

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	14,4	0	0	0,5	85,1	0

Não foi possível detectar nenhum 1,7-octadieno na mistura do produto bruto.

Exemplo 6 (não de acordo com a invenção)

- Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio, 0,130 g de cloreto de 1,3-di-terc.-butil-imidazólio (> 97 %, Fa. ABCR) e 0,108 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada e agitados por 1 hora a 50°C. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 240 g de 1,3-butadieno (estabilizados com cerca de 100 ppm de 4-terc.-butilcatecol) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,1 MPa (11 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 60 minutos, 101 g de ácido fórmico são acrescentados dosadamente. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 2,8 litros. O tempo de pós-reação importa em 30 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. A tabela 5 mostra uma sinopse dos resultados de análise.

Tabela 5

	1,3-butadie- no	1,7-octadie- no	1,6-octadi- eno	4-vinilciclo- hexeno	N-metilpir- rolidona	outros compos- tos
descarga do reator	10	0	0	0,4	89,2	0,4

Não foi possível detectar nenhum 1,7-octadieno na mistura do produto bruto.

Exemplo 7 (não de acordo com a invenção)

- Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio, 0,109 g de 1,3-di-terc.-butil-imidazólio-2-ilideno (98 %, Fa. Strem) e 0,108 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada e agitados por 1 hora a 50°C. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 240 g de 1,3-butadieno (estabilizados com cerca de 100 ppm de 4-terc.-butilcatecol) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão

de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,4 MPa (14 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 66 minutos, 101 g de ácido fórmico são acrescentados dosadamente. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 3,42 litros O tempo de pós-reação importa em 30 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. A tabela 6 mostra uma sinopse dos resultados de análise.

Tabela 6

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	11,7	0,2	0	0,5	87,1	0,5

Foi comprovado apenas 0,2 de % superficial de cromatografia gasosa de 1,7-octadieno na mistura do produto bruto.

Os exemplos 4 – 7 mostram nitidamente, que nem todos os complexos de metal-carbeno catalisam uma hidrodimerização de 1,3-butadieno para 1,7-octadieno.

Exemplo 8 (30 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado com 100 ppm de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila em relação a 1,3-butadieno):

Sob gás protetor, 0,056 g de acetato de paládio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,27 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada, agitados por 1 hora a 50°C e, em seguida, resfriados a 20°C. Em seguida, é acrescentado 0,32 g de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila (SiYPro C710 da Firma Degussa AG). Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 480 g de 1,3-butadieno (não estabilizados) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,4 MPa (14 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 120 minutos, 202 g de ácido fórmico (98 – 100 %) são acrescentados dosadamente. Após o início da reação, a temperatura é man-

tida entre 80°C e 90°C. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 82,7 litros. O tempo de pós-reação importa em 30 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. Após uma destilação de um estágio a 5,0 MPa (50 mbar) e uma temperatura residual máxima de 80°C, realiza-se uma outra análise por meio de cromatografia gasosa. A tabela 7 mostra os respectivos resultados de análise em % superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 7

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	7,6	70,0	4,2	0,2	17,8	0,2
Destilado	0	94,3	5,5	0,2	0	0
resíduo de destilação	0	6,2	0,8	0,1	90,8	2,1

336,3 g de octadienos são obtidos como destilado, isso corresponde a um rendimento isolado de 69,4 %. A pureza em relação a 1,7-octadieno importa em 94,3 %. A conversão do ácido fórmico é completa.

Exemplo 9 (28 ppm de Pd, base, 1,3-butadieno estabilizado com 100 ppm de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila em relação ao 1,3-butadieno:

Sob gás protetor, 0,056 g de acetato de paládio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,27 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada, agitados por 1 hora a 50°C e, em seguida, resfriados a 20°C. Em seguida, são acrescentados 0,32 g de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila (SiYPro C710 da Fa. Degussa AG) e 44,4 g de trietilamina como base. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 480 g de 1,3-butadieno (não estabilizados) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,0 MPa (10 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 75°C. Dentro de 123 minutos,

202 g de ácido fórmico (98 – 100 %) são acrescentados dosadamente. Após o início da reação, a temperatura é mantida entre 80°C e 90°C. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 77 litros. O tempo de pós-reação importa em 15 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. Após uma destilação e a diminuição de duas frações até 5,0 MPa (50 mbar) e uma temperatura residual máxima de 80°C, realiza-se uma outra análise por meio de cromatografia gasosa. A tabela 8 mostra os respectivos resultados de análise em % superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 8

	1,3-butadieno	trietilamina	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	2,8	5,6	69,4	4,9	0,2	16,6	0,5
destilado 1	0	27,4	69,3	3,2	0,1	0	0
destilado 2	0	2,9	90,1	6,5	0,2	0,1	0,2
resíduo de destilação	0	0,7	5,6	1,0	0,1	89,5	3,1

Obtêm-se 400,8 g de octadienos nos destilados, isso corresponde a um rendimento de 82,7 %. A pureza dos octadienos em relação a 1,7-octadieno importa em 93,5 %. A conversão do ácido fórmico é completa.

15 Exemplo 10 (15 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado com 100 ppm de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila em relação a 1,3-butadieno):

Sob gás protetor, 0,028 g de acetato de paládio, 0,26 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,13 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada, agitados por 1 hora a 50°C e, em seguida, resfriados a 20°C. Em seguida, são acrescentados 0,32 g de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila (SiYPro C710 da Fa. Degussa AG) e 44,4 g de trietilamina como base. Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 480 g de 1,3-butadieno (não estabiliza-

dos) a -5°C . A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,0 MPa (10 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 80°C . Dentro de 240 minutos, 193 g de ácido fórmico (98 – 100 %) são acrescentados dosadamente. Após o início da reação, a temperatura é mantida entre 80°C e 81°C com auxílio de uma serpentina refrigerante interna. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 71 litros. O tempo de pós-reação importa em 10 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. Após uma destilação de um estágio a 10 – 5,0 MPa (100 – 50 bar) e uma temperatura residual máxima de 80°C , realiza-se uma outra análise por meio de cromatografia gasosa. A tabela 9 mostra os respectivos resultados de análise em % superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 9

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	1,8	77,0	2,6	0,3	18,2	0,1
destilado	0	96,1	3,4	0,3	0,2	0
resíduo de destilação	0	6,4	0,5	0,1	91,9	1,1

421,2 g de octadienos são obtidos como destilado, isso corresponde a um rendimento isolado de 94,7 %. A pureza em relação a 1,7-octadieno importa em 96,1 %. A conversão do ácido fórmico é completa.

Exemplo 11 (6 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado com 100 ppm de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila em relação a 1,3-butadieno):

Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,13 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada, agitados por 1 hora a 50°C e, em seguida, resfriados a 20°C . Em seguida, são acrescentados 0,32 g de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-

oxila (SiYPro C710 da Fa. Degussa AG). Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 480 g de 1,3-butadieno (não estabilizados) a -5°C . A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, aplica-se

5 uma pressão de (10 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 80°C . Dentro de 12 horas, 193 g de ácido fórmico (98 – 100 %) são acrescentados dosadamente. Após o início da reação, a temperatura é mantida entre 80°C e 81°C com auxílio de uma serpentina refrigerante interna. A pressão é mantida constante a (20 bar) através de uma válvula. É medida

10 uma quantidade de gás residual de 71,4 litros O tempo de pós-reação importa em 10 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. Após uma destilação de um estágio a 10 a 5,0 MPa (100 – 50 bar) e uma temperatura residual máxima de 80°C , realiza-se uma outra análise por meio de cromatografia gasosa. A tabela 10 mostra os respectivos resultados de análise em

15 % superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 10

	1,3-butadieno	1,7-octadieno	1,6-octadieno	4-vinilciclohexeno	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga do reator	1,7	77,6	2,5	0,6	17,6	0
destilado	0	96,1	3,1	0,7	0	0,1
resíduo de destilação	0	6,1	0,2	0,3	92,1	1,3

395,6 g de octadienos são obtidos como destilado, isso corresponde a um rendimento isolado de 85,5 %. Disto resulta uma produtividade

20 do catalisador TON (octadienos) = 72248. A pureza em relação a 1,7-octadieno importa em 96,1 %. A conversão do ácido fórmico é completa. Deve ser destacado, que mesmo com longos tempos de reação neste processo de produção, não ocorre outra isomerização do 1,7-octadieno.

Os exemplos 8 e 11 mostram nitidamente, que ao empregar radicais N-oxila como estabilizadores para 1,3-butadieno, tal como, por exem-

25

plo, 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila, bastam também pequenas quantidades de catalisador de < 50 ppm. Em contrapartida, o exemplo 3 mostra um rendimento nitidamente pior ao empregar o estabilizador 4-terc.-butilcatecol para 1,3-butadieno e com uma quantidade de catalisador de 50 ppm.

Exemplo 12 (45 ppm de Pd, isopreno estabilizado com 100 ppm de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila em relação a 1,3-butadieno):

Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,27 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada, agitados por 1 hora a 50°C e, em seguida, resfriados a 20°C. Em seguida, é acrescentado 0,32 g de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila (SiYPro C710 da Fa. Degussa AG). Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 606 g de isopreno recentemente destilado (não estabilizado) a -5°C. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,4 MPa (14 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 80°C. Dentro de 240 minutos, 193 g de ácido fórmico (98 – 100 %) são acrescentados dosadamente. Após o início da reação, a temperatura é mantida entre 80°C e 81°C com auxílio de uma serpentina refrigerante interna. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 73,4 litros. O tempo de pós-reação importa em 20 minutos. Após o resfriamento e decompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. Após uma destilação de um estágio a 10 – 4,0 MPa (100 – 40 bar) e uma temperatura residual máxima de 105°C, realiza-se uma outra análise por meio de cromatografia gasosa. A tabela 11 mostra os respectivos resultados de análise em % superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 11

	isopreno	dimetiloctadieno 1 (isômero 1)	dimetiloctadieno 2 (isômero 2)	dimetiloctadieno 3 (isômero 3)	N-metilpirrolidona	outros compostos
descarga	11,1	40,1	30,9	4,1	12,7	1,1

do reator						
destilado	0	51,9	40,1	5,0	1,1	1,9
resíduo de destilação	0	0,2	1,5	1,3	94,8	2,2

510,8 g do isômero dimetiloctadieno são obtidos como destilado, isso corresponde a um rendimento isolado de 83,2 %.

Exemplo 13 (57 ppm de Pd, isopreno e 1,3-butadieno estabilizado com 100 ppm de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila em relação a 1,3-butadieno):

Sob gás protetor, 0,112 g de acetato de paládio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,27 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada, agitados por 1 hora a 50°C e, em seguida, resfriados a 20°C. Em seguida, é acrescentado 0,32 g de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila (SiYPro C710 da Fa. Degussa AG). Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuada de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 303 g de isopreno recentemente destilado (não estabilizado) a -5°C. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,4 MPa (14 bar) por meio de argônio e aquece-se o reator para 80°C. Dentro de 60 minutos, 193 g de ácido fórmico (98 – 100 %) são acrescentados dosadamente. Após o início da reação, a temperatura é mantida entre 80°C e 81°C com auxílio de uma serpentina refrigerante interna. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. É medida uma quantidade de gás residual de 79,2 litros. O tempo de pós-reação importa em 20 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, analisa-se a mistura do produto por meio de cromatografia gasosa. Após uma destilação de um estágio a 10 – 4,0 MPa (100 – 40 bar) e uma temperatura residual máxima de 105°C, realiza-se uma outra análise por meio de cromatografia gasosa. A tabela 12 mostra os respectivos resultados de análise em % superficial de cromatografia gasosa.

Tabela 12]

	isopreno / 1,3- butadieno	octadie- no	meti- locta- dieno	dimetiloc- tadieno	N- metilpiro- lidona	outros compos- tos
--	---------------------------------	----------------	--------------------------	-----------------------	----------------------------	--------------------------

descarga do reator	5,5	21,4	22,4	31,0	15,5	4,2
destilado	0,1	26,5	27,6	39,4	0,8	5,6
resíduo de destilação	0	0	0	0	97,6	2,4

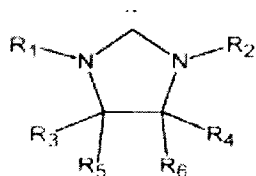
Uma mistura de C8 – C10 diolefinas é obtida como destilado. Neste caso, trata-se principalmente de octadieno, metiloctadieno e dimetiloctadieno. 441,9 g são obtidos como destilado, isso corresponde a um rendimento isolado de 88,4 % de produtos de hidrodimerização.

- 5 Exemplo 14 (não de acordo com a invenção; 30 ppm de Pd, 1,3-butadieno estabilizado com 100 ppm de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila em relação a 1,3-butadieno):

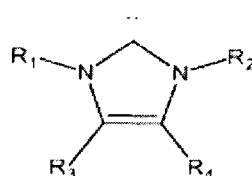
Sob gás protetor, 0,056 g de acetato de paládio, 0,521 g de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazólio-o-cresolato-o-cresol e 0,27 g de metanolato de sódio são dissolvidos em 200 g de N-metilpirrolidona recentemente destilada, agitados por 1 hora a 50°C e em seguida, resfriados a 20°C. Em seguida, é acrescentado 0,32 g de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila (SiYPro C710 da Fa. Degussa AG). Essa mistura é aspirada para uma autoclave evacuado de 2 litros da Fa. Büchi e, em seguida, são condensados 480 g de 1,3-butadieno recentemente destilado (não estabilizado) a -5°C. A medição de quantidade é efetuada pesando o botijão de ar comprimido. Em seguida, 202 g de ácido fórmico (98 100 %) são dosadamente acrescentados com uma bomba. Em seguida, aplica-se uma pressão de 1,0 MPa (10 bar) por meio de argônio e o reator é aquecido a 75°C e agitado por 2 horas. A pressão é mantida constante a 2,0 MPa (20 bar) através de uma válvula. Durante este período não se observa nenhum desprendimento de gás residual. O tempo de pós reação importa em 30 minutos. Após o resfriamento e descompressão da autoclave, a mistura do produto é analisada por cromatografia gasosa. Nenhum 1,7-octadieno é detectado na mistura de reação.

REIVINDICAÇÕES

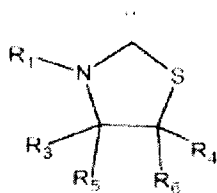
1. Processo para a produção de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas através de hidrodimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas na presença de um agente de redução e de um catalisador, caracterizado pelo fato de utilizar como catalisador, um complexo de metal-carbeno, que apresenta um metal do 8° até o 10° grupo do sistema periódico e pelo menos um ligante carbeno de acordo com a estrutura 1, 2, 3 ou 4



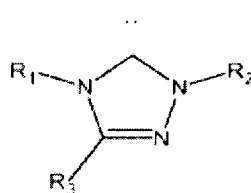
(1)



(2)



(3)



(4)

com:

10

R_1, R_2 são $-(CH_2)_n-B$

B é um grupo arila mono- ou policíclico com 6 a 14 átomos de carbono ou heterociclo mono- ou policíclico com 5 a 14 átomos de carbono e heteroátomos, sendo que esse heterociclo apresenta 1 a 3 heteroátomos, selecionados do grupo N, O e S,

15

$n = 0 - 4$

R_3, R_4, R_5 e R_6 são hidrogênio, grupos alquila, heteroarila, arila, -CN, -COOH, -COO-alquila, -COO-arila, -OCO-alquila, OCO-arila, -OCOO-alquila, OCOO-arila, -CHO, -CO-alquila, -CO-arila, -NH₂, -NH(alquila), -N(alquila)₂, NH(arila), -N(arila)₂, -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CF₃, -NO₂, ferrocenila, -SO₃H, -PO₃H₂, em que os grupos alquila apresentam de 1 a 12 e os grupos arila de 5 a 14 átomos de carbono e os substituintes do tipo R_3 e R_4 podem ser também parte de um anel alifático ou aromático ligado por meio de ponte

20

e os substituintes do tipo R_1 e R_2 são iguais ou diferentes, bem como são substituídos ou não-substituídos e os substituintes do tipo R_3 , R_4 , R_5 e R_6 , do mesmo modo, ao iguais ou diferentes, bem como são substituídos ou não-substituídos.

5 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é utilizado um complexo de metal-carbeno, que apresenta um metal, selecionado de níquel, ródio, paládio e/ou platina.

 3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que é utilizado um complexo de metal-carbeno, que apresenta palá-
10 dio como metal.

 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que é utilizado um complexo de metal-carbeno, que apresenta pelo menos um ligante carbeno, selecionado das estruturas 1 a 4 com R_3 a R_6 sendo hidrogênio.

15 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que é utilizado um complexo de metal-carbeno, que apresenta pelo menos um ligante carbeno de acordo com a estrutura 2 com R_3 e R_4 sendo hidrogênio.

 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo
20 fato de que é utilizado um complexo de metal-carbeno, que apresenta pelo menos um ligante carbeno de acordo com a estrutura 2 com R_3 e R_4 sendo hidrogênio e R_1 e R_2 com $n = 0$ e B sendo um grupo fenila ou 2,4,6-trimetilfenila.

 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
25 6, caracterizado pelo fato de que a concentração do catalisador, indicada formalmente em ppm (massa) de metal em relação à massa total da mistura de reação, no início da hidrodimerização, importa em 1 a 500 ppm.

 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
30 7, caracterizado pelo fato de se utilizar como olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas, compostos, selecionados de 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, cloropreno ou misturas correspondentes, que apresentam olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações

duplas conjugadas.

5 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de se utilizar como olefinas não cíclicas, que ou não apresentam qualquer estabilizador ou apresentam um estabilizador, selecionado de fenóis alquilados ou radicais N-oxila estáveis.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que estabilizadores de ação radical, selecionados de fenóis alquilados ou radicais N-oxila estáveis são utilizados como estabilizador.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que radicais N-oxila são utilizados como estabilizador, selecionados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilas, 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila ou 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxila substituídas ou não-substituídas na posição 4.

15 12. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que 1,3-butadieno é utilizado como olefina não cíclica.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o ácido fórmico, formiatos e/ou hidrogênio são utilizados como agente de redução.

20 14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o ácido fórmico é utilizado como agente de redução.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o ácido fórmico é dosadamente acrescentado no decorrer da reação.

25 16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que a hidrodimerização é efetuada na presença de bases.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que hidróxidos de metal alcalino, alcoolatos de metal alcalino ou aminas terciárias são utilizadas como bases.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE 1,7-DIOLEFINAS SUBSTITUÍDAS OU NÃO-SUBSTITUÍDAS ATRAVÉS DA HIDRODIMERIZAÇÃO**".

- 5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de 1,7-diolefinas substituídas ou não-substituídas através de hidrodimerização de olefinas não cíclicas com pelo menos duas ligações duplas conjugadas na presença de um agente de redução e de um catalisador, que se destaca pelo fato, de utilizar como catalisador um complexo de metal-carbeno.