

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509741

(P2004-509741A)

(43) 公表日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 31/24
C07C 51/14
C07C 53/122
// C07B 61/00

F I

B01J 31/24 Z
 C07C 51/14
 C07C 53/122
 C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4G069
 4H006
 4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願2002-530204 (P2002-530204)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月25日 (2001.9.25)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月31日 (2003.3.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/011052
 (87) 国際公開番号 W02002/026382
 (87) 国際公開日 平成14年4月4日 (2002.4.4)
 (31) 優先権主張番号 100 48 874.9
 (32) 優先日 平成12年9月29日 (2000.9.29)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボニル化のための触媒系及び方法

(57) 【要約】

本発明はオレフィン性又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための、(a)パラジウム、(b)ホスフィン及び(c)反応混合物中に溶解可能な窒素含有ポリマー(但し、ポリマー鎖に芳香族の窒素含有基を有するポリビニルポリマーは除く)を含有する触媒系に関する。また本発明はかかる触媒系の存在下でのカルボニル化のための方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン性又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための、

(a) パラジウム；

(b) ホスフィン；及び

(c) 反応混合物中に溶解可能な窒素含有ポリマー（但し、ポリマー鎖に芳香族の窒素含有基を有するポリビニルポリマーは除く）

を含有する触媒系。

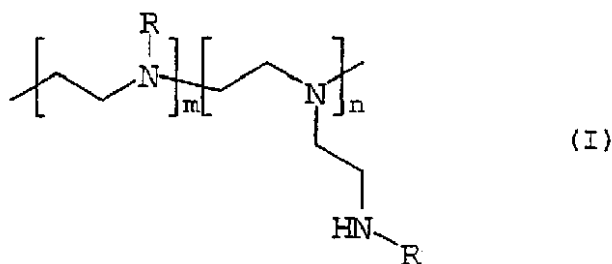
【請求項 2】

ポリマー (c) としてポリエチレンイミンを含有する、請求項 1 記載の触媒系。

【請求項 3】

ポリエチレンイミンとして、一般式 (I)

【化 1】



〔式中、 $m+n$ からの合計は少なくとも10であり、かつRはそれぞれ互いに無関係に、水素、30個以下の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、アシル基又は500個以下のアルキレンオキシ単位を有するヒドロキシアルキル（ポリ）オキシアルキレン基を意味する〕の単位又はこれらからなる分枝鎖状の異性体を有するポリエチレンイミンを含有する、請求項 2 記載の触媒系。

【請求項 4】

基 R は 30 個以下の炭素原子を有する同一又は異なるアシル基を意味する、ポリエチレンイミン (I) を含有する、請求項 3 記載の触媒系。

【請求項 5】

ポリマー (c) が反応バッチの全質量に対して 0.5～15 質量%の量で存在する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 6】

ホスフィンとして少なくとも二座のホスフィンを含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 7】

オレフィン性又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための方法において、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の触媒系を使用することを特徴とするカルボニル化法。

【請求項 8】

カルボニル化を 50～150℃の温度及び 0.1～5 MPa（絶対）の圧力で実施する、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

オレフィン性不飽和化合物としてエテンを使用する、請求項 7 又は 8 記載の方法。

【請求項 10】

求核性化合物として、水、 $C_2 \sim C_{10}$ ーカルボン酸及び／又は $C_1 \sim C_{10}$ ーアルカノールを使用する、請求項 7 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

溶解可能な窒素含有ポリマーとして、基 R が製造されるべきカルボン酸誘導体に相当する

10

20

30

40

50

アシル基を意味するポリエチレンイミン（I）を使用する、請求項7から10までのいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はオレフィン性又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための触媒系であって、

（a）パラジウム；

（b）ホスフィン；及び

（c）反応混合物中に溶解可能な窒素含有ポリマー（但し、ポリマー鎖に芳香族窒素含有基を有するポリビニルポリマーを除く）

10

を含有する触媒系並びにかかる触媒系の存在下にカルボニル化するための方法に関する。

【0002】

オレフィン性不飽和化合物を一酸化炭素及び求核性化合物、例えば水、アルコール又はカルボン酸で、カルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物の製造のために、パラジウム及びホスフィンを含有する触媒系の存在下にカルボニル化することは長い間知られており、かつ例えばEP-A 0055875号に記載されている。前記の方法での欠点は25～100バール（2.5～10MPa）のかなり高い圧力及び低い反応速度である。

【0003】

EP-A 0106379号は、強プロトン酸、例えばスルホン酸の添加による反応速度の明らかな増大を教示している。しかしながら促進剤としてプロトン酸を添加することは、反応生成物と一緒に排出され、かつとりわけ反応生成物からも分離せねばならないという欠点を有する。

20

【0004】

F. Bertoux, J. Mol. Catal. A 143 (1999) 23頁～30頁において、塩化パラジウム、トリス（*m*-スルホナトフェニル）ホスフィン三ナトリウム塩、塩化水素及びポリビニルアルコールを水中で合し、かつ引き続いて反応条件下で活性化させることによって製造された触媒系の存在下にプロペンをカルボニル化して酪酸にされている。カルボニル化は、水相及び有機のトルエン含有相からなる二相系中で40アトム（約4MPa）のCO圧で実施された。ポリビニルアルコールは両者の相において触媒系

30

【0005】

EP-A 0274795号はオレフィンの一酸化炭素及び水、アルコール又はカルボン酸でのパラジウム触媒、有機ホスフィン、2未満の pK_a 値を有する酸及び安定剤の存在下でのカルボニル化を開示している。安定剤として、低分子のカルボン酸アミド、例えばN-メチルピロリドン及びN, N-ジフェニルアセトアミドが挙げられる。

【0006】

WO 94/18154号において、オレフィン性不飽和化合物の一酸化炭素及びアルコール又は共反応物としてのアミンでの、パラジウム化合物、二価のホスフィン配位子及び塩基性化合物を含む触媒系の存在下にカルボニル化することが記載されている。塩基性化合物として、一連のトリアルキルアミン及び窒素複素環、例えばピリジン誘導体からの窒素を含有する低分子の化合物が挙げられる。

40

【0007】

前記の低分子化合物は容易に揮発するので、該化合物は一般に反応生成物と一緒に反応系から排出される。カルボニル化生成物の純粋単離は従って高価になる。

【0008】

米国特許4,127,506号はカルボニル化反応媒体中に不溶性のポリマー担持されたヒドロホルミル化反応のための遷移金属触媒を、遷移金属-出発化合物及びアミン基をポリマー鎖中又はポリマー鎖に結合して有する固体のポリマー担体のUV光の照射下での光

50

触媒による反応によって製造することを記載している。前記米国特許の教示によれば、該ポリマーがカルボニル化反応媒体中に不溶性であり、かつ多孔質構造を有することが重要である。

【0009】

E P - A - 0 4 4 1 4 4 6 号はアセチレン性又はオレフィン性不飽和の化合物と一酸化炭素及び水、アルコール又はカルボン酸との第 V I I I 族の金属、ホスフィン、プロトン酸及び第三級アミンの存在下でのカルボニル化を記載している。第三級アミンとしては、複素環式の第三級アミン（例えばピリジン）、脂肪族の第三級アミン（例えばジアルキルアミン）、第三級アニリン（例えば N, N - ジアルキルアニリン）及び架橋されたポリビニルピリジンが開示されている。この方法での欠点は全体で 5 0 バール（5 M P a）の必要な高压である。

10

【0010】

従って本発明の課題は、前記の欠点をもはや有さず、既に緩慢な反応条件下に高い触媒活性を有し、パラジウム及びパラジウム化合物の分解に関する高い安定性を有し、かつカルボン酸及びカルボン酸誘導体の高収率での製造を可能にする、オレフィン性又はアセチレン性に不飽和の化合物と一酸化炭素及び求核性化合物でのカルボニル化のための触媒系を見出すことであった。更に、本発明の課題はかかる触媒系を使用するカルボニル化のための方法を見出すことであった。

【0011】

従って、

20

（a）パラジウム；

（b）ホスフィン；及び

（c）反応混合物中に溶解可能な窒素含有のポリマー、但し、ポリマー鎖に芳香族の窒素含有基を有するポリビニルポリマーは除く

を含有する、オレフィン性又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための触媒系が見出された。

【0012】

意想外にも、反応混合物中に溶解可能な窒素含有ポリマーが、パラジウム及びホスフィンを含有する触媒錯体を極めて安定化し、かつ従ってパラジウム及びパラジウム化合物の分解を妨げることが判明した。更に前記のポリマーは触媒特性を大きく改善する。

30

【0013】

本発明による触媒系で使用されるべき窒素含有ポリマーは、反応混合物中に可溶性であり、かつ反応条件下に溶解されて存在する。概念“溶解されて”とは本発明の範囲においては、触媒錯体を十分に安定化できる反応混合物中での窒素含有ポリマーの十分に均質な分布を表す。一般に窒素含有ポリマーは反応混合物中に溶解して、又は少なくともコロイド状に分布している。

【0014】

本発明による触媒系においては、有利には 1 0 個の窒素原子より多くを含有し、かつ 1 0 0 0 g / モルより高い、有利には 1 0 0 0 0 ~ 1 0 ⁶ g / モルより高いモル質量を有する、反応混合物中で溶解可能な窒素含有ポリマーが使用されるが、但し、ポリマー鎖に芳香族窒素含有基を有するポリビニルポリマーを除く。

40

【0015】

窒素含有ポリマーは一般に窒素含有モノマー単位のリホポリマー又はコポリマーである。適当な例はポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン；脂肪族窒素含有基をポリマー鎖に有するポリビニルアミン；エチレン性不飽和のカルボン酸アミドのポリマー、例えばポリ（メタ）アクリルアミド；非環式又は環式の N - ビニルアミドのポリマー、例えばポリビニルホルムアミド又はポリビニルカプロラクタムである。これらのポリマーは分子中に異なる窒素含有モノマー及び場合により窒素不含のモノマーを含有してよい。窒素原子は、主鎖中に存在するか、又は側基中に存在してよい。

【0016】

50

窒素含有ポリマーの極性は、該ポリマーが反応条件下に反応混合物中に溶解されて存在するように選択される。一般に窒素含有ポリマーは適当な極性の調整のために誘導体化されている。アミノ基を有するポリマーの場合に、これらのポリマーは、例えば一部のアミノ基又は全てのアミノ基に置換基、例えばアルキル基、アリール基、アシル基又はポリオキシアルキレン基を有する。置換基の導入は適当な誘導体化試薬、例えばカルボン酸、カルボン酸誘導体、アルキル化剤又はアルケンオキシドを用いて、ホスホノメチル化、シュトレッカー合成などによって実施してよい。誘導体化はポリマーの窒素原子又は別の位置で行ってよい。官能基の導入は窒素含有ポリマーのポリマー類似反応によって、又はもとなるモノマーの段階で、又は適当な共重合可能な窒素不含のモノマーの共用によって行っ

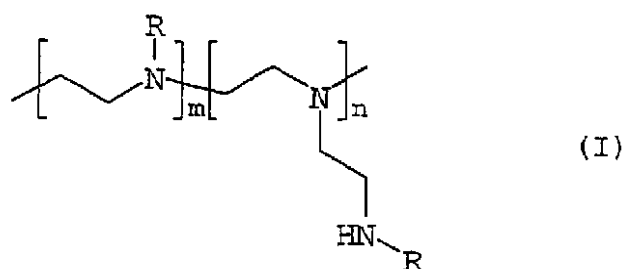
10

【0017】

溶解可能な窒素含有ポリマーとして、有利にはポリエチレンイミンが使用される。有利には前記のポリエチレンイミンは一般式 (I)

【0018】

【化2】



20

【0019】

[式中、

$m+n$ からなる合計は少なくとも 10 であり、かつ R はそれぞれ互いに無関係に、30 個までの炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基又は 500 個までのアルキレンオキシ単位を有するヒドロキシアルキル (ポリ) オキシアルキレン基を意味する] の単位又は分枝鎖状のその異性体を有する。有利には $m/(m+n)$ からなる比は 0.01 ~ 1 である。

30

【0020】

有利に使用される溶解可能な窒素含有ポリマー (I) は一般に第一級 ($-NH_2$)、第二級 ($>NH$) 及び第三級 ($>N-$) のアミノ基を有する。第一級：第二級：第三級のアミノ基の比は一般に 1 : 0.1 ~ 2 : 0.1 ~ 2、有利には 1 : 0.8 ~ 1.3 : 0.6 ~ 1.1 である。

【0021】

有利なアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及びアシル基としては、非分枝鎖状又は分枝鎖状の、場合により置換された $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_5 \sim C_{10}$ -シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アラルキル基及び $C_2 \sim C_{21}$ -アシル基、例えばメチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル (s-プロピル)、1-ブチル、2-ブチル (s-ブチル)、2-メチル-1-プロピル (イソ-ブチル)、2-メチル-2-プロピル (t-ブチル)、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、3-メチル-2-ブチル、2-メチル-2-ブチル、1-ヘキシル、1-ヘプチル、1-オクチル、2-エチル-1-ヘキシル、1-ノニル、1-デシル、1-ドデシル、1-テトラデシル、1-ヘキサデシル、1-オクタデシル、1-イコシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、フェニル、2-メチルフェニル (2-トリル)、3-メチルフェニル (3-トリル)、4-メチルフェニル (4-トリル)、2,4-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル及びフェニルメチル (ベンジル) が挙げられる。

40

【0022】

50

有利なアルキレンオキシ単位としては、 $C_2 \sim C_6$ -アルキレンオキシ単位、例えばエチレンオキシ、プロピレンオキシ、ブチレンオキシ、ペンチレンオキシ及びヘキシレンオキシが挙げられる。

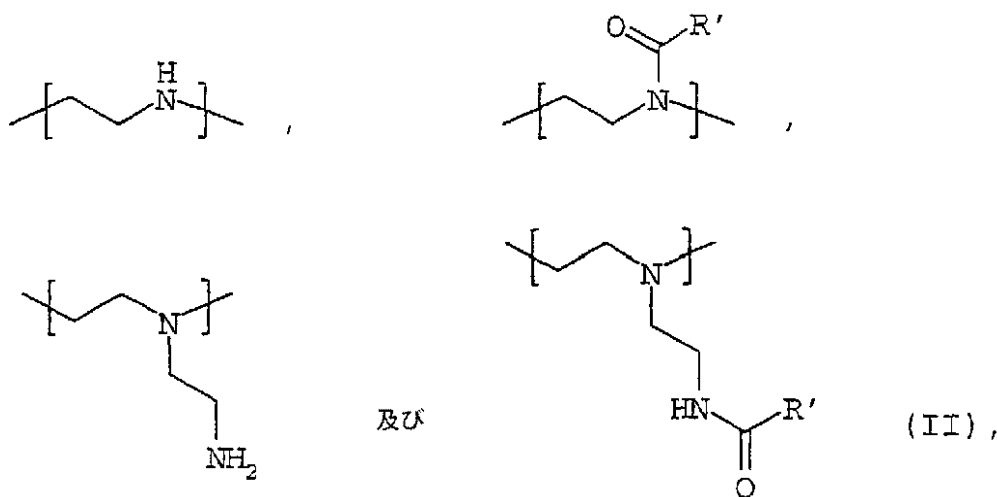
【0023】

特に有利にはポリエチレンイミン（I）又はその分枝鎖状の異性体が使用され、その際、基Rはそれぞれ互いに無関係に水素並びに同一又は異なる30個以下の炭素原子を有するアシル基を意味する。特に有利なポリエチレンイミン（I）は以下の構造要素（II）又はその分枝鎖状の異性体

【0024】

【化3】

10



20

【0025】

〔式中、 R' は互いに無関係に1～29個の炭素原子を有するアルキルを意味する〕を有する。

【0026】

R' のために有利なアルキル基としては、非分枝鎖状又は分枝鎖状の、場合により置換された $C_1 \sim C_{21}$ -アルキル基、例えばメチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、2-プロピル（s-プロピル）、1-ブチル、2-ブチル（s-ブチル）、2-メチル-1-プロピル（イソブチル）、2-メチル-2-プロピル（t-ブチル）、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、1-ヘキシル、1-ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、1-オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、1-ノニル、2-メチル-2-オクチル、1-デシル、1-ウンデシル、1-ドデシル、1-トリデシル、1-テトラデシル、1-ペンタデシル、1-ヘキサデシル、1-ヘプタデシル、1-オクタデシル、1-ノナデシル、1-イコシル及び1-ヘニコシルが挙げられる。

30

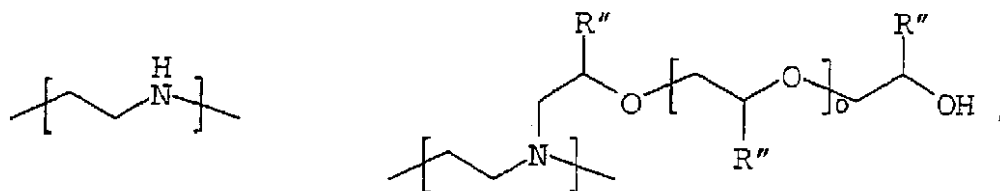
【0027】

本発明による触媒系の場合に有利に使用される溶解可能な他の窒素含有ポリマーは、特徴的な構造要素として式（III）の単位又はその分枝鎖状の異性体

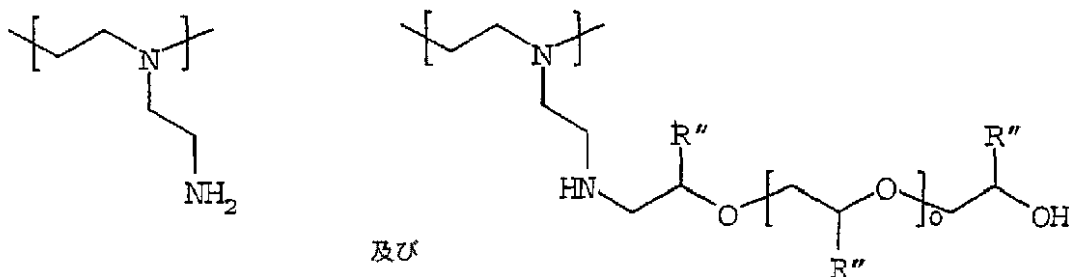
40

【0028】

【化4】



10



及び

(III),

20

【0029】

〔式中、R''は水素又はC₁～C₄-アルキルを意味し、かつoは0及び500の意味を有してよい〕を有するポリエチレンイミン（I）である。これらの化合物はアルコキシ化されたポリエチレンイミンと称され、かつ例えばUS5,846,453号及びUS3,907,701号に記載されている。前記の先行文献の、特にポリアミンの製造に関する記載に明らかに関連し、かつその記載は本願の構成として見なすべきである。

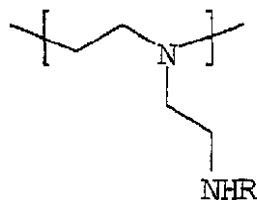
【0030】

前記の式（I）乃至（III）で示される構造は、示されるポリエチレンイミンが直鎖状で存在する場合のために理想的な式である。反復単位は任意の順序、例えば無作為な順序で存在してよい。本発明による触媒系の場合に使用されるべきポリエチレンイミン-ポリマーは部分的に分枝鎖状で存在してよく、かつ例えば以下に示される種類：

30

【0031】

【化5】



40

【0032】

の構造要素を有してよい。

【0033】

ポリエチレンイミンに関して“分枝鎖状の異性体”が問題であれば、示された構造から、式（I）乃至（III）において括弧中に示される反復単位の1つをNH結合の間に1つ以上導入することによって得られる構造異性体が該当する。これらは第三級窒素原子を介して分枝している。

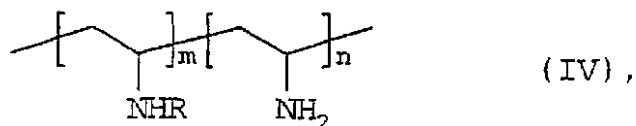
【0034】

50

本発明による触媒系中の成分（c）としては更に、ポリマー鎖に脂肪族の窒素含有基を有し、特徴的な構造要素として一般式（IV）

【0035】

【化6】



【0036】

10

〔式中、

m及びnは既に前記の意味を有し、かつRは互いに無関係に非分枝鎖状又は分枝鎖状の非置換又は置換の30個以下の炭素原子を有する脂肪族アルキル基、シクロアルキル基又はアシル基又は500個以下のアルキレンオキシ単位を有する、有利にはアルキレンオキシ単位あたり2～6個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル（ポリ）オキシアルキレン基を表す〕の単位を有する誘導体化されたポリビニルアミンである。

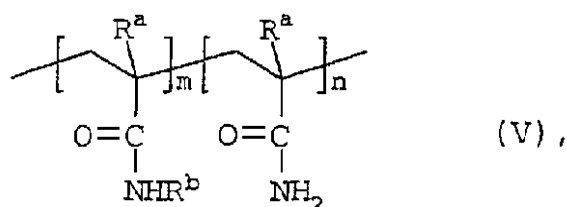
【0037】

本発明による触媒系における成分（c）としては更に、特徴的な構造要素として一般式（V）

【0038】

20

【化7】



【0039】

30

〔式中、

R^aは水素又はメチルを表し、R^bは同一又は異なる30個以下の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、かつm及びnは既に前記の意味を有する〕の単位を有する誘導体化されたポリアクリルアミドである。

【0040】

本発明による触媒系において使用されるべき誘導体化されたポリアミンの分子量は少なくとも1000g／モル、有利には10000g／モルより高い。これは平均モル質量である。それというのもポリアミンの製造及び他の反応においては慣用のように広い分子量分布が生じるからである。

【0041】

一般に溶解可能な窒素含有の、スルホン酸基不含のポリマーが有利である。

40

【0042】

ポリエチレンイミンは一般にアジリジンの、場合により別のモノマー、例えばビニルアミド、ビニルアミン、アクリルアミド、アクリルアミン、アクリルエステル、メタクリルエステル及びオレフィン、例えばエテン、プロペン、ブテン又はブタジエンとの同時重合又は共重合によって平均分子量200～2・10⁶g／モルで製造される。

【0043】

特に有利なアシル化されたポリエチレンイミン（II）は一般にポリエチレンイミンとカルボン酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、2-エチルヘキサン酸又は天然のC₁₈-脂肪酸との反応によって得られ、その際、アミド化度はアミド化可能なアミノ基に対して1乃至約100%、有利には30～約100%である。製造

50

の詳細は公開公報 D E - A 3 7 2 7 7 0 4 号に示されている。しかしながらアシル化されたポリエチレンイミン (I I) をカルボニル化反応条件下にその場で、例えばポリエチレンイミンとオレフィン及び一酸化炭素との求核性化合物、パラジウム成分及びホスフィンの存在下での反応又はポリエチレンイミンと溶剤として使用されるカルボン酸とのカルボニル化反応の条件下での反応によって製造できる。

【 0 0 4 4 】

特に有利なポリオキシアルキル化されたポリエチレンイミン (I I I) は一般にポリエチレンイミンとポリエチレンイミンのモノマー単位あたり 5 0 0 モルまでのエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドの反応によって製造される。製造の詳細は特許文献 U S 5 , 8 4 6 , 4 5 3 号から得られる。

10

【 0 0 4 5 】

本発明による触媒系でより特に有利には、構造要素 (I I) 又はその分枝鎖状の異性体を有するアシル化されたポリエチレンイミン (I) であり、その際、 R' はそれぞれ互いに無関係に $C_2 \sim C_6$ - アルキル、例えばメチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル (s - プロピル)、1-ブチル、2-ブチル (s - ブチル)、2-メチル-1-プロピル (イソブチル)、2-メチル-2-プロピル (t - ブチル)、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、3-メチル-2-ブチル及び2-メチル-2-ブチルを意味し、かつ $m + n$ からなる合計は少なくとも 5 0、特に少なくとも 1 0 0 である。

【 0 0 4 6 】

特に本発明による触媒系はアシル化されたポリエチレンイミン (I I) 又はその分枝鎖状の異性体を含み、その際、アシル基 $-CO-R'$ は製造されるべきカルボン酸誘導体に相当するアシル基を表す。

20

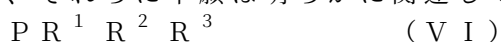
【 0 0 4 7 】

本発明による触媒系は一般に 0 . 5 ~ 1 5、有利には 1 ~ 1 0、特に有利には 3 ~ 7 . 5 質量 % の溶解可能な窒素含有ポリマーを反応バッチの全質量に対して含有する。

【 0 0 4 8 】

本発明による触媒系のために適当なホスフィンは、例えば公開公報 E P - A 0 2 7 4 7 9 5 号、E P - A 0 2 8 2 1 4 2 号、E P - A 0 3 8 6 8 3 3 号、E P - A 0 4 4 1 4 4 6 号、E P - A 0 4 9 5 5 4 7 号、E P - A 0 4 9 5 5 4 8 号、E P - A 0 4 9 9 3 2 9 号、E P - A 0 5 7 7 2 0 4 号、E P - A 0 5 7 7 2 0 5 号、W O 9 4 / 1 8 1 5 4 号、W O 9 6 / 1 9 4 3 4 号、W O 9 6 / 4 5 0 4 0 号及び W O 9 8 / 4 2 7 1 7 号に記載され、それらに本願は明らかに関連している。適当なホスフィン是一般式 (V I)

30



〔式中、

基 R^1 、 R^2 及び R^3 は互いに無関係に炭素を有する有機基を表す〕によって表されていてよい。前記の基 R^1 、 R^2 及び $\diagup$ 又は R^3 は互いに結合していてよい。

【 0 0 4 9 】

炭素を有する有機基とは、非置換又は置換された脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族の 1 ~ 3 0 個の炭素原子を有する基を表す。この基は 1 つ以上のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄又はリン、例えば $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-N=$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-PR-$ 及び $\diagup$ 又は $-PR_2$ を有し、かつ $\diagup$ 又は例えば酸素、窒素、硫黄及び $\diagup$ 又はハロゲンを有する 1 つ以上の官能基によって、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素及び $\diagup$ 又はシアノ基 (基 R はこの場合同様に炭素を有する有機基である) によって置換されていてよい。炭素を有する有機基が 1 つ以上のヘテロ原子を有するのであれば、これはまたヘテロ原子を介して結合されていてよい。従って、例えばエーテル基、チオエーテル基及び第三級アミノ基が含まれる。炭素を有する有機基は、一価又は多価の、例えば二価の基であってよい。

40

【 0 0 5 0 】

ホスフィン (V I) がリン原子を有する、すなわち基 R^1 、 R^2 及び R^3 が $-PR-$ 、更に $-PR_2-$ 基を有するのであれば、これは以下に一座のホスフィンとして呼称する。

50

【0051】

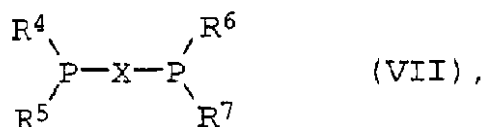
R^1 、 R^2 及び／又は R^3 が1つ以上の $-PR-$ 又は $-PR_2-$ 基を有するのであれば、ホスフィン (VI) はリン原子の数に相応して二座、三座などと呼称する。

【0052】

有利には本発明による触媒系は少なくとも二座のホスフィンを有する。一般式

【0053】

【化8】



10

【0054】

[式中、基 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は互いに無関係に炭素を含有する有機基を意味し、かつ X は炭素を含有する有機架橋基を表す] によって記載されてよい。有利なホスフィン (VII) は二座、三座又は四座、特に二座である。

【0055】

炭素を含有する有機基という概念は前記のように定義される。

【0056】

炭素を含有する有機架橋基とは、非置換又は置換された脂肪族の、芳香族の又は芳香脂肪族の二価の1～20個の炭素原子を有し、かつ鎖中に1～10個の原子を有する基を表す。有機架橋基は、1つ以上のヘテロ原子、例えば酸素、窒素、硫黄又はリン、例えば $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-N=$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-PR-$ 及び／又は $-PR_2-$ を有してよく、かつ／又は、例えば酸素、窒素、硫黄及び／又はハロゲンを含む1つ以上の官能基、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素及び／又はシアノ基 (基 R はこの場合、同様に炭素を含有する有機基である) によって置換されていてよい。有機架橋基が1つ以上のヘテロ原子を有するのであれば、該基はまたそれぞれヘテロ原子を介して結合されていてよい。従って、例えばエーテル基、チオエーテル基及び第三級アミノ基を包含している。

20

【0057】

一価の基としては、式 (VI) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 及び式 (VII) 中の R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は有利には、

30

— 分枝鎖状又は非分枝鎖状の非環式又は環式の非置換又は置換の1～20個の脂肪族炭素原子を有するアルキル基 (CH_2 基の1つ以上はヘテロ原子、例えば $-O-$ 又は $-S-$ 又はヘテロ原子、例えば $-CO-$ 、 $-NR-$ 又は $-SiR_2$ によって置換されていてよく、かつ水素原子の1つ以上は置換基、例えばアリール基によって置換されていてよい) 又は

— 1つの環又は2又は3つの縮合環を有する非置換又は置換された芳香族基 (1つ以上の環原子はヘテロ原子、例えば窒素で置換されていてよく、かつ水素原子の1つ以上は置換基、例えばアルキル基又はアリール基によって置換されていてよい) を表す。

40

【0058】

有利な一価の基の例として、非置換又は置換された $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_5 \sim C_{20}$ -シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基及び $C_3 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール基、例えばメチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル (s-プロピル)、1-ブチル、2-ブチル (s-ブチル)、2-メチル-1-プロピル (イソブチル)、2-メチル-2-プロピル (t-ブチル)、1-ペンチル、2-ペンチル、3-ペンチル、2-メチル-2-ブチル (t-アミル)、1-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、2-メチル-2-ペンチル、3-メチル-3-ペンチル、2-メトキシ-2-プロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、フェニル、2-メチルフェニル (o-トリル)

50

、3-メチルフェニル（m-トリル）、4-メチルフェニル（p-トリル）、2, 6-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、3-ピリダジニル、4-ピリダジニル、5-ピリダジニル、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、5-ピリミジニル、2-ピラジニル、2-(1, 3, 5-トリアジン)イル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-キノリル、8-キノリル、1-イソキノリル及び8-イソキノリルが挙げられる。

【0059】

二価の基としては、 R^1 は R^2 と一緒になって、 R^2 は R^3 と一緒になって又は R^1 は R^3 と一緒になって式 (VI) において、かつ R^4 は R^5 と一緒になってかつ／又は R^6 は R^7 と一緒になって式 (VII) 中で有利には

— 分枝鎖状又は非分枝鎖状の非環式又は環式の非置換又は置換された4～10個の原子をアルキレン基中に有する $C_4 \sim C_{20}$ -アルキレン基（“二価のアルキル基”）（ CH_2 基はヘテロ基、例えば—CO—、—O—、 SiR_2 —又は—NR—によって置換されていてよく、かつ水素原子の1つ以上は置換基、例えばアリール基によって置換されていてよい）

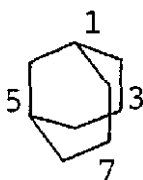
を表す。

【0060】

有利な二価の基の例としては、非置換又は置換された $C_4 \sim C_{30}$ -アルキレン基（ CH_2 -基はヘテロ原子、例えば—O—によって置換されていてよい）、例えば1, 4-ブチレン、1, 4-ジメチル-1, 4-ブチレン、1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 4-ブチレン、1, 4-ジメトキシ-1, 4-ブチレン、1, 4-ジメチル-1, 4-ジメトキシ-1, 4-ブチレン、1, 5-ペンチレン、1, 5-ジメチル-1, 5-ペンチレン、1, 5-ジメトキシ-1, 5-ペンチレン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-1, 5-ペンチレン、1, 5-ジメチル-1, 5-ジメトキシ-1, 5-ペンチレン、3-オキサー-1, 5-ペンチレン、3-オキサー-1, 5-ジメチル-1, 5-ペンチレン、3-オキサー-1, 5-ジメトキシ-1, 5-ペンチレン、3-オキサー-1, 1, 5, 5-テトラメチル-1, 5-ペンチレン、3-オキサー-1, 5-ジメチル-1, 5-ジメトキシ-1, 5-ペンチレン、1, 4-シクロオクチレン、1, 5-シクロオクチレン、1, 4-ジメチル-1, 4-シクロオクチレン、1, 4-ジメチル-1, 5-シクロオクチレン、1, 4-ジメチル-5, 8-シクロオクチレン、1, 5-ジメチル-1, 4-シクロオクチレン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクチレン、1, 5-ジメチル-4, 8-シクロオクチレン、

【0061】

【化9】

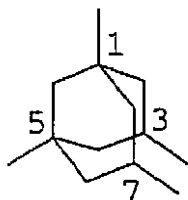


【0062】

3, 7-ビスクロ [3. 3. 1] ノニレン、

【0063】

【化10】



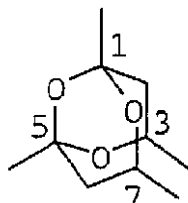
【0064】

1, 3, 5, 7-テトラメチル-3, 7-ビスクロ [3. 3. 1] ノニレン、

【0065】

【化11】

10



【0066】

1, 3, 5, 7-テトラメチル-4, 8, 9-トリオキサ-3, 7-ビスクロ [3. 3. 1] ノニレン

が挙げられる。

【0067】

三価の基としては R^1 は R^2 と一緒になって R^3 と一緒になって有利には

— 非分枝鎖状又は分枝鎖状の非環式又は環式の非置換又は置換された三価の4～20個の炭素原子を有し、かつ鎖中にそれぞれ4～10個の原子を有するアルキル基（ CH_2 基はヘテロ基、例えば—CO—、—O—又は—NR—によって置換されていてよく、かつ水素原子の1つ以上は置換基、例えばアリール基によって置換されていてよい）を表す。

【0068】

本発明による触媒系で使用されるホスフィン（VI）もしくは（VII）は特に有利には

— 基 R^1 、 R^2 及び／又は R^3 並びに R^4 、 R^5 、 R^6 及び／又は R^7 、これらは互いに無関係に非置換又は置換された $C_3 \sim C_{12}$ -アルキル基（ α -炭素原子に少なくとも2つ、有利には3つの他の骨格原子が結合している）又は6個の環原子を有する非置換又は置換された芳香族基（1、2又は3つの環原子は窒素によって置換されていてよい）を意味し、かつ／又は

— 基 R^1 は R^2 と一緒になって、 R^2 は R^3 と一緒になって又は R^1 は R^3 と一緒になって並びに R^4 は R^5 と一緒になってかつ／又は R^6 は R^7 と一緒になって、これらは互いに無関係に非置換又は置換された4～7個の原子を最短のアルキレン鎖中に有する $C_4 \sim C_{30}$ -アルキレン基（ CH_2 基はヘテロ原子、例えば—O—によって置換されていてよい）を意味する

を包含する。

【0069】

骨格原子という概念は骨格を形成する原子、例えば炭素、酸素又は窒素を意味する

特に有利な一価の基 R^1 、 R^2 及び／又は R^3 並びに R^4 、 R^5 、 R^6 及び／又は R^7 の例としては、2-プロピル（s-プロピル）、2-ブチル（s-ブチル）、2-メチル-2-プロピル（t-ブチル）、2-メチル-2-ブチル（t-アミル）、フェニル、2-メチルフェニル（o-トリル）、3-メチルフェニル（m-トリル）、4-メチルフェニル（p-トリル）、2, 6-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル及び2-ピリジル、特に2-メチル-2-プロピル（t-ブチル）

50

及びフェニルが挙げられる。特に有利な二価の基の例として基 R^1 は R^2 と一緒になって、 R^2 は R^3 と一緒になって又は R^1 は R^3 と一緒になって並びに R^4 は R^5 と一緒になってかつ／又は R^6 は R^7 と一緒になって、1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 4-ブチレン、1, 4-ジメチル-1, 4-ジメトキシ-1, 4-ブチレン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-1, 5-ペンチレン、1, 5-ジメチル-1, 5-ジメトキシ-1, 5-ペンチレン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクチレン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-3, 7-ビスクロ [3. 3. 1] ノニレン及び1, 3, 5, 7-テトラメチル-4, 8, 9-トリオキサ-3, 7-ビスクロ [3. 3. 1] ノニレン、特に1, 3, 5, 7-テトラメチル-4, 8, 9-トリオキサ-3, 7-ビスクロ [3. 3. 1] ノニレンが挙げられる。

10

【0070】

式 (V I I) 中の有機架橋基 X は有利には非分枝鎖状又は分枝鎖状の非環式又は環式の非置換又は置換された1~20個の炭素原子を有し、かつ1~8個、有利には2~4個の原子を鎖中に有する二価の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族の基 (CH_2 基の1つ以上はヘテロ原子、例えば-O-によって、又はヘテロ原子を有する基、例えば-CO-又は-NR-によって置換されていてよく、かつ／又は芳香族環原子の1つ以上はヘテロ原子、例えば窒素によって置換されていてよく、かつ水素原子の1つ以上は置換基、例えばアルキル基又はアリール基によって置換されていてよい) を表す。

【0071】

20

有利な架橋基 X の例としては、1, 2-エチレン、1, 3-プロピレン、1, 2-プロピレン、1, 4-ブチレン、2-メチル-1, 3-プロピレン、1, 5-ペンチレン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン、1, 6-ヘキシレン、-O- CH_2CH_2 -O-、-O- $CH_2CH_2CH_2$ -O-、- CH_2 -O- CH_2 -、- CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -、o-フェニレン、o-キシレン及び- CH_2 -NR- CH_2 -、特に1, 2-エチレン、1, 3-プロピレン、1, 4-ブチレン及びo-キシレンが挙げられる。

【0072】

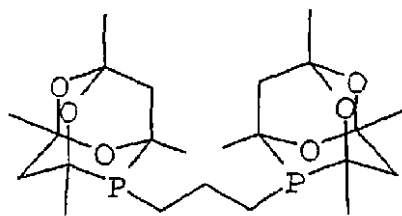
特に有利な一座のホスフィンとしては、トリフェニルホスフィンが挙げられる。特に有利な二座のホスフィンとしては、1, 2-ビス (ジ-*t*-ブチルホスフィノ) エタン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、1, 2-P, P'-ジ (2-ホスファー1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ [3. 3. 1. 1 {3, 7}] デシル-エタン (略して“d p a-2”)、1, 3-ビス (ジ-*t*-ブチルホスフィノ) プロパン、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン、1, 3-P, P'-ジ (2-ホスファー1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ [3. 3. 1. 1 {3, 7}] デシルプロパン (略して“d p a-3”)、1, 4-ビス (ジ-*t*-ブチルホスフィノ) ブタン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、1, 4-P, P'-ジ (2-ホスファー1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ [3. 3. 1. 1 {3, 7}] デシルブタン (略して“d p a-4”)、 α , α' -ビス (ジ-*t*-ブチルホスフィノ)-o-キシレン、 α , α' -ビス (ジフェニルホスフィノ)-o-キシレン及び α , α' -P, P'-ジ (2-ホスファー1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ [3. 3. 1. 1 {3, 7}] デシル-o-キシレン、特に1, 3-ビス (ジ-*t*-ブチルホスフィノ) プロパン、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン及び

30

40

【0073】

【化12】



【0074】

1, 3-P, P'-ジ (2-ホスファ-1, 3, 5, 7-テトラメチル-6, 9, 10-トリオキサトリシクロ [3.3.1.1.1 {3, 7}] デシル-プロパン (“d p a-3”)

が挙げられる。

【0075】

本発明による触媒系は一座のホスフィン配位子を使用する場合に、一般に50～500、有利には100～250ミリモルのホスフィン／反応バッチ1を含有し、かつ二座のホスフィン配位子を使用する場合には一般に1～50、有利には2～25ミリモルのホスフィン／反応バッチ1を含有する。

【0076】

パラジウム源として、本発明による触媒系について、パラジウムの無機及び有機の塩、窒素、リン及び／又は酸素ドナー配位子を有するパラジウム化合物並びに担体上に担持されたパラジウム又はパラジウム化合物が該当する。有利にはハロゲン不含のパラジウム源である。

【0077】

パラジウムの無機塩及び有機塩の適当な例は、硝酸パラジウム (II)、硫酸パラジウム (II)、カルボン酸パラジウム (II) (例えば酢酸パラジウム (II) 又はプロピオン酸パラジウム (II))、スルホン酸パラジウム (II) 及びアセチルアセトンパラジウム (II) である。

【0078】

窒素、リン及び／又は酸素ドナー配位子を有するパラジウム化合物の適当な例はテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、パラジウム (0)-ジベンジリデンアセトン ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) 又は $[\text{Pd}(\text{dp a-3})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{A}]_2$ であり、その際、Aは弱配位性アニオン、例えばクロレート、ヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート又はp-トルエンスルホネートを表し、かつ“d p a-3”は前記のように定義される。

【0079】

担体上に担持されたパラジウムの適当な例としては、活性炭上のパラジウムが挙げられる。この種のパラジウム源は有利には粒子として使用され、これらの粒子は反応混合物中に懸濁されていてよい。担体材料は安定な懸濁の保証のために、有利には親水性であり、場合により別の措置、例えば活性炭の部分的表面酸化によって親水化されている。

【0080】

本発明による触媒系は一座のホスフィン配位子を使用する場合に、一般に5～20、有利には5～10ミリモルのパラジウム／反応バッチ1を含有し、かつ二座のホスフィン配位子を使用する場合には、一般に0.5～5、有利には1～3ミリモルのパラジウム／反応バッチ1を含有する。

【0081】

本発明による触媒系は有利には他の成分としてプロトン酸 (ブレンステッド酸) を活性化のために含有する。これは、不飽和化合物の一酸化炭素及び水でのカルボニル化の場合に生じる相応のカルボン酸又は有機又は無機のプロトン酸であってよい。

【0082】

一酸化炭素及び水でのカルボニル化の際に形成してよい（インサイチュー（*i n - s i t u*））カルボン酸は、例えばプロピオン酸（エテンから）、酪酸（プロペンから）又はメタクリル酸（プロピンから）である。カルボン酸、例えば酢酸又はプロピオン酸をもちろ
 ん、触媒系に添加してもよい（イクスサイチュー（*e x - s i t u*））。該触媒系をカル
 ボン酸の製造のために使用するのであれば、触媒系の活性と無関係にインサイチューに形
 成されるカルボン酸は活性化のためにしばしば十分である。前記の変法の利点は、該系が
 付加的な成分を含有しないことである。

【0083】

しかしながら多くの場合に、本発明による触媒系に付加的な有機又は無機のプロトン酸を
 添加することも有利である。これは、例えばカルボニル化の際にカルボン酸を添加しない
 か、又はインサイチューで形成する（例えばカルボン酸エステルの製造の場合）又はイン
 サイチューに形成されるカルボン酸に対して高い活性増大効果を達成すべき場合である。
 付加的なプロトン酸を使用する場合に、 ≤ 3 、特に ≤ 2 の pK_a 値を有するプロトン酸が
 有利である。適当なプロトン酸は、例えば公開公報EP-A 0 1 0 6 3 7 9号及びEP-
 A 0 2 7 9 4 7 7号に記載され、これと本願は明らかに関連している。 ≤ 2 の pK_a 値を
 有する有利なプロトン酸は、例えばリン酸又はスルホン酸、例えばp-トルエンスルホン
 酸、メチルスルホン酸又はトリフルオロメチルスルホン酸である。製造されるべきカルボ
 ン酸誘導体に相当しないプロトン酸を添加しないのであれば、使用されるパラジウムのモ
 ル量に対するそのモル比は一般に反応バッチの全質量に対して1~20である。

10

【0084】

本発明による触媒系は一般に前記の成分（a）、（b）、（c）及び場合によりプロトン
 酸を溶剤中に任意の順序で合することによって、かつ場合により中間生成物、例えばパラ
 ジウム-ホスフィン錯体を形成して得られる。有利には溶剤は所望のカルボニル化生成物
 に相当する。

20

【0085】

更にオレフィン性又はアセチレン性に不飽和の化合物の一酸化炭素及び求核性化合物での
 カルボニル化のための方法が見出され、該方法は本発明による前記の触媒系を使用するこ
 とを特徴としている。

【0086】

触媒系の個々の成分及び量比は前記の通りである。

30

【0087】

本発明による方法は、一般に50~150℃、有利には80~150℃、特に有利には9
 0~130℃の温度で実施する。本発明による方法の実施において、圧力は一般に0.1
 ~5、有利には0.1~3、特に有利には0.2~1.5MPa（絶対）である。

【0088】

オレフィン性不飽和の化合物としては、本発明による方法では非置換又は置換の1つ以上
 の炭素-炭素二重結合を有するアルケンを使用してよい。置換基としては、例えばアリー
 ル基、ヘテロアリール基、ハロゲン化物又は官能基、例えば-COOH、-COOR、-
 CONR₂、-CN又は-ORが該当する。一般にオレフィン性不飽和化合物は2~30
 個の炭素原子及び1つ又は2つの炭素-炭素二重結合を有する。有利な化合物としては、
 - 非置換のC₂~C₂₀-アルケン、例えばエテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテ
 ン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、3-ヘプテン、1-オ
 クテン、3-メチル-2-ヘプテン、3-メチル-3-ヘプテン、1-デセン、シクロペ
 ンテン、シクロヘキセン又はシクロオクテン；

40

- 累積二重結合、結合又は孤立の炭素-炭素二重結合を有する非置換のC₃~C₂₀-
 アルカジエン、例えばプロパジエン（アレン）、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジ
 エン、1,5-ヘキサジエン又はジシクロペンタジエン；及び

- 置換されたC₃~C₂₀-アルケン及びアルカジエン、例えばスチレン、1-メトキシ
 シ-2-ブテン、3-メトキシ-1-ブテン、1-ブトキシ-2-ブテン、3-ブトキシ
 -1-ブテン、2-、3-、4-ペンテン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピ

50

ルエステル又はブチルエステル又は2-ペンテンニトリル、3-ペンテンニトリル又は4-ペンテンニトリル

が挙げられる。

【0089】

アセチレン性に不飽和の化合物としては、本発明による方法では、非置換又は置換された1つ以上の炭素-炭素三重結合を有するアルキンを使用してよい。一般に該アルキンは2～30個の炭素原子及び炭素-炭素-三重結合を有する。置換基としては、オレフィン性不飽和化合物で挙げた置換基が該当する。有利な化合物としては、

- 非置換の $C_2 \sim C_{20}$ -アルキン、例えばエチン又はプロピン；及び
- 置換された $C_3 \sim C_{20}$ -アルキン、例えばエチニルベンゼン（フェニルアセチレン）

が挙げられる。

【0090】

不飽和の化合物として特に有利に使用されるものは、オレフィン性不飽和の化合物、より特に有利には非置換の $C_2 \sim C_6$ -アルケン、特にエテンである。

【0091】

一酸化炭素と不飽和化合物との間のモル比は本発明による方法では一般に二重結合もしくは三重結合あたり1～3、有利には1～1.5である。

【0092】

求核性化合物としては、本発明による方法では、一般に少なくとも1つの移動可能な水素原子を有する化合物が使用される。適当な求核性化合物は、例えば水、アルコール及び／又はカルボン酸である。有利なアルコールは $C_1 \sim C_{10}$ -アルカノール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール（イソプロパノール）、1-ブタノール、2-ブタノール（s-ブタノール）、2-メチル-1-プロパノール（イソブタノール）、2-メチル-2-プロパノール（t-ブタノール）、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール（イソアミルアルコール）、2-メチル-2-ブタノール（t-アミルアルコール）、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1,2-エチレングリコール及び1,3-プロピレングリコールである。有利なカルボン酸は $C_2 \sim C_{20}$ -カルボン酸、特に有利には $C_2 \sim C_{10}$ -カルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸及びメタクリル酸、特に不飽和化合物の一酸化炭素及び水によるカルボニル化生成物として生じる各カルボン酸である。

【0093】

求核性化合物としての水の使用において、本発明による方法ではカルボン酸が生じ、アルコールを使用する場合にはカルボン酸エステルが生じ、かつカルボン酸（インサイチューでも水の使用によって製造できる）を使用する場合にはカルボン酸無水物が生じる。

【0094】

特に有利には本発明による方法においては求核性化合物として水及び／又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルカノールが使用される。

【0095】

不飽和化合物と求核性化合物との間のモル比は本発明による方法では非常に広範に変化してよい。一般に0.001～1000、有利には0.01～1である。

【0096】

本発明による方法により有利に製造されるカルボン酸誘導体はプロピオン酸、プロピオン酸無水物、プロピオン酸メチルエステル、プロピオン酸ブチルエステル及びメタクリル酸メチルエステル、特にプロピオン酸が挙げられる。

【0097】

特に有利には本発明による方法において溶解可能な窒素含有ポリマーとして基Rがアシル基を意味する、製造されるべきカルボン酸誘導体に相当するポリエチレンイミン（I）を

使用する。特に有利なエテンのカルボニル化は従って有利にはプロピオン酸でアミド化されたポリエチレンイミン（I）が使用される。

【0098】

本発明による方法は主に液相中で実施される。この場合、触媒系は一般に均質に反応混合物中に溶解されている。一般に液体のカルボニル化生成物、求核性化合物及びその混合物は溶剤として機能する。しかしながらまた、カルボニル化は有利には不活溶剤中で実施してよい。このために、例えば芳香族又は脂肪族の炭化水素、例えばトルエン、キシレン又はデカリン又は極性の非プロトン性溶剤、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、N-メチルピロリドン、N-メチルピペリドン、ジメチルスルホキシド、グリコールエーテル（例えば1, 2-ジメトキシエタン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル又はビス（2-ブトキシエチル）エーテル）、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアニリド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ケトン（例えばアセトン又はジエチルケトン）又はその混合物がより適当である。カルボニル化生成物に相当する溶剤中での方法の実施が有利である。それというのも他の外来成分を該系に導入しないからである。

10

【0099】

本発明による方法は断続的に、半連続的に又は連続的に実施してよい。

【0100】

一般的な実施形において、触媒系もしくはその前駆物質は成分（a）パラジウム源、（b）ホスフィン、（c）反応混合物中に溶解可能な窒素含有ポリマー及び場合によりプロトン酸の添加によって溶剤中で任意の順序で製造される。有利には溶剤は所望のカルボニル化生成物に相当する。

20

【0101】

断続的な実施のための一般的な実施形において、触媒系もしくはその前駆体は適当な反応装置（例えばオートクレーブ）中で出発材料の不飽和化合物、求核性化合物及び一酸化炭素と混合され、かつ該系を反応条件（圧力、温度）下にさせておく。実施される反応の後に、冷却し、減圧し、かつ反応の実施を慣用のように、例えば蒸留によって後処理する。

【0102】

半連続的な実施のための一般的な実施形において、触媒系もしくはその前駆物質は適当な反応装置（例えばオートクレーブ）中で実施形に応じて1つ、2つ又は全ての3つの出発成分と混合するか、混合せず、かつ該系を反応条件（温度、圧力）にもたらず。圧力の調整のために、ガス状の出発材料の一酸化炭素及び／又は不飽和化合物（ガス状の場合）を供給する。引き続き反応の過程で必須の出発材料を連続的又は断続的に供給する。実施される反応の後に、冷却、減圧し、かつ反応バッチを慣用のように、例えば蒸留によって後処理する。

30

【0103】

連続的な実施のための一般的な実施形において、触媒系もしくはその前駆物質は適当な反応装置（例えばオートクレーブ）中で実施形に応じて1つ、2つ又は全ての3つの出発成分と混合するか、混合せず、かつ該系を反応条件（温度、圧力）にもたらず。圧力の調整のために、ガス状の出発材料の一酸化炭素及び／又は不飽和化合物（ガス状の場合）を供給する。引き続き3つの出発材料をその消費に相応して連続的に供給し、かつ反応混合物の相応の部分を連続的に反応装置から後処理のために排出する。

40

【0104】

プロピオン酸の連続的な製造のための有利な実施形において、酢酸パラジウム（II）、二座のホスフィン配位子“dpaa-3”及びプロピオン酸でアミド化されたポリエチレンイミン-ポリマーをプロピオン酸中に溶解し、かつ適当な反応装置、例えば気泡塔中で、所望の反応温度に、かつ一酸化炭素の供給によって所望の反応圧にもたらず。引き続き3つの出発材料のエテン、一酸化炭素及び水の連続的な供給を開始する。形成されたプロピオン酸は、例えば適当なガス流（例えばエテン／一酸化炭素混合物）でのストリッピングによって反応装置から連続的に除去できる。

50

【0105】

本発明による触媒系は高い触媒活性を示し、かつパラジウム及びパラジウム化合物の堆積に関して高い安定性を有する。本発明による触媒系を使用する本発明による方法はオレフィン性又はアセチレン性に不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物で緩慢な反応条件下に高い収率でカルボン酸誘導体にカルボニル化することを可能にする。窒素含有ポリマーの使用は更に反応混合物からカルボニル化生成物を技術的に容易に分離する決定的な利点を可能にする。

【0106】

実施例

本願で使用されるパラメーターは特に記載がない限り、以下に定義されるものであり、その際、PSはプロピオン酸であり、かつPSAはプロピオン酸無水物を表す。 10

【0107】

選択性 (PS) :

$$S(PS) = \text{生成する PS [モル]} / \{ \text{生成する PS [モル]} + \text{生成する エタン [モル]} + \text{生成する ジエチルケトン [モル]} + \text{生成する プロピオン酸無水物 [モル]} \}$$

空時収量 (PS) :

$$RZA(PS) = \text{生成する PS [g]} / \{ \text{反応容量 [l]} \times \text{時間 [h]} \}$$

空時収量 (PSA) :

$$RZA(PSA) = \text{生成する PSA [g]} / \{ \text{反応容量 [l]} \times \text{時間 [h]} \}$$

ターンオーバー頻度 :

$$TOF = \{ \text{生成する PS [モル]} + \text{生成する PSA [モル]} \} / \{ \text{パラジウム量 [モル]} \times \text{時間 [h]} \}$$

20

成分Aの製造 (アミド化ポリエチレンジイミン)

反応容器中で500 gのポリイミン^(R) WF (販売元 BASF 株式会社) を装入した。ポリイミン^(R) WFは約25000 g/モルの質量平均分子量を有するポリエチレンジイミンポリマーである。500 gは約11.6モルのエチレンジイミン単位に相当する。存在する窒素原子の約75%は原則的にカルボン酸によってアミド化されていてよく、残りの25%は第三級アミン基である。

【0108】

130℃の温度で、2時間以内に弱い窒素流下に646 g (8.72モル) のプロピオン酸を滴加した。引き続き温度を160℃に高め、かつ反応水を留去し、その際、約34 gの添加されたプロピオン酸 (0.46モル) が飛沫同伴した。4時間後に、前記の量のプロピオン酸を再び添加し、かつ該反応混合物を180℃で15分間加熱した。冷却後に、964 gのプロピオン酸でアミド化されたポリエチレンジイミンが赤黄色の固体として得られ、これを以下に“ポリミン-PS”と呼称する。 30

【0109】

成分Bの製造 (ジホスフィン配位子 dp a-3)

出発物質の1, 3-ジホスフィノプロパンは R. W. Alder et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1998, 1643頁~1655ページに従って1, 3-ジブromoプロパンとトリエチルホスファイトとの1, 3-ビス (ジエトキシホスフィニル) プロパンへの反応及び単離された中間生成物のリチウムアルミニウムヒドريدでの引き続いての還元によって得られた。 40

【0110】

ジホスフィン配位子 1, 3-P, P'-ジ (2-ホスファー1, 3, 5, 7-テトラメチルー6, 9, 10-トリオキサトリシクロ [3.3.1.1 {3, 7}] デシル) プロパン (以下に“dp a-3”と呼称する) の製造は WO 98/42717 号の例1と同様に実施した。20 mLの5Mの水性塩化水素酸中の27.8ミリモルの2, 4-ペンタンジオンの溶液に4.63ミリモルの1, 3-ジホスフィノプロパンを添加し、かつ攪拌した。約1時間後に白色の沈殿物の沈殿が開始した。更に24時間後に揮発性成分を除去し、白色の生成物を水 (20 mLで6回) で洗浄し、20 mLのジクロロメタン中に添加し、 50

かつ硫酸マグネシウム上で乾燥させた。乾燥後に、乾燥剤を濾過除去し、かつ該溶液を真空中で約 1 mL に濃縮した。10 mL の水不含のペンタンの添加によって新たに白色の “dp a-3” の沈殿物が形成し、これを分離し、かつ残りの溶剤を排除した。

【0111】

試験的实施 1

触媒系の出発成分（パラジウム化合物、ホスフィン、場合により溶解可能な窒素含有ポリマー及び場合によりアクチベーター）をアルゴン雰囲気下に脱ガスされた水性プロピオン酸中に溶解し、かつアルゴン雰囲気下にオートクレーブに移した。該オートクレーブを閉じ、かつ 1 : 1 のモル比を有する一酸化炭素／エテンガス混合物で 0.6 MPa（絶対）の圧力に調整した。引き続き反応混合物を所望の反応温度に加熱し、かつ一酸化炭素／エテンガス混合物（モル比 1 : 1）の注入によって 1.1 MPa（絶対）の圧力に調整した。圧力を更なる注入によって全試験期間にわたって一定に保持した。1 時間後に、該反応混合物を室温に冷却し、オートクレーブを減圧し、かつ反応混合物をアルゴンガス雰囲気下に移した。反応混合物及び気相の組成をガスクロマトグラフィーもしくはウェットケミカルによって測定した。

10

【0112】

例 1（触媒系の安定性）

97 mL の 98 % の水性プロピオン酸中の 0.87 g のテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（Pd（PPh₃）₄）、1.97 g のトリフェニルホスフィン（PPh₃）及び 3 g の“ポリミン-PS”（成分 A）からなる溶液をアルゴン雰囲気下にオートクレーブに移し、かつ 12 日間 110 °C で 0.6 MPa（絶対）の一酸化炭素雰囲気下に攪拌した。溶液のパラジウム含量の測定のために、試験の間に試料を採取し、かつ原子吸光分析（AAS）によって調査した。

20

【0113】

この結果は図 1 に図示されている。試験の間に、パラジウムの堆積は観察されなかった。溶液中で試験完了後に 288 時間後になおも 98 % の使用されたパラジウムが検出できた。

【0114】

例 2（エテンのカルボニル化、本発明による）

熱的に一酸化炭素で前処理された例 1 からの 55 g の反応溶液を 4 g の水及び 1.5 g のトリフェニルホスフィン（PPh₃）と混合し、一酸化炭素／エテンガス混合物で圧縮し、かつ試験的实施 1 に記載のように処理した。反応温度は 110 °C であった。プロピオン酸を 87 g / 1 · h の空時収量及び 99 % より高い選択性で形成した。計算された TOF は 170 h⁻¹ であった。

30

【0115】

例 3（エテンのカルボニル化、本発明による）

97 mL の 90 % の水性プロピオン酸中の新たに作成された、一酸化炭素で前処理されていない、0.17 g の酢酸パラジウム、1.97 g のトリフェニルホスフィン（PPh₃）及び 3 g の“ポリミン-PS”（成分 A）からなる反応溶液を用いた対照試験において、一酸化炭素／エテンガス混合物との 110 °C 及び試験的实施 1 に記載されるような条件での反応によればプロピオン酸が空時収量 80 g / 1 · h 及び 99 % の選択性で形成した。計算される TOF は 145 h⁻¹ であった。

40

【0116】

例 2 と例 3 との比較は、溶解された窒素含有ポリマー“ポリミン-PS”で安定化された触媒系は還元的に作用する一酸化炭素－雰囲気の高められた温度での及びトリフェニルホスフィンの更なる添加の 12 日の作用の後でさえも、新たに製造された、一酸化炭素で前処理されていない触媒系にほぼ匹敵する高い活性及び選択性を有する。

【0117】

例 4（触媒系の安定性）

200 mL の 98 % の水性プロピオン酸中の 0.34 g の酢酸パラジウム及び 3.81 g

50

のトリフェニルホスフィン (PPh_3) からなる溶液をアルゴン雰囲気下にオートクレーブに移し、かつ 110°C で 0.6 MPa (絶対) の一酸化炭素雰囲気下に 8 日間撹拌した。溶液のパラジウム含量の測定は例 1 で AAS に関して記載のように実施した。

【0118】

結果を図 1 に図示している。120 時間の試験期間の後に、元素のパラジウムの堆積が観察された。該溶液中に試験完了後に 192 時間のになおも更に約 60% の使用されるパラジウムが検出できた。

【0119】

例 1 は、“ポリミン-PS” の存在下に触媒系が極めて安定化されており、元素のパラジウムの堆積が行われず、かつ溶液中のパラジウム含量が複数日後にもほぼ完全に保持されることを示している。これに対して、溶解された窒素含有ポリマー“ポリミン-PS” の不在下に既に 5 日後に元素のパラジウムの堆積が溶液中のパラジウム含量が大きく低下されたことで観察された。

10

【0120】

例 5 (触媒系の安定性)

触媒系の出発化合物 $[\text{Pd}(\text{dpa}-3)(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTs}]_2$ を酢酸パラジウムと“dpa-3”(成分 B) 及び p-トルエンスルホン酸 (TsOH) とのアセトニトリル中での室温においての連続的な反応によって製造した。68 mL の 98% の水性プロピオン酸中の 0.8 g の $[\text{Pd}(\text{dpa}-3)(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTs}]_2$ (0.8 ミリモル) 及び 2.1 g の“ポリミン-PS”(成分 A) からなる溶液をアルゴン雰囲気下にオートクレーブ中に移し、かつ 110°C で 0.6 MPa (絶対) の一酸化炭素雰囲気下に 5 日間撹拌した。溶液のパラジウム含量の測定は例 1 のように AAS によって実施した。

20

【0121】

該結果を図 2 に図示している。96 時間の試験時間の後に、元素のパラジウムの堆積が観察された。該溶液中に試験完了後に 120 時間後になおも約 75% の使用されるパラジウムが検出できた。

【0122】

例 6 (触媒系の安定性)

例 6 は“ポリミン-PS” を添加せずに、他は例 5 と同様の試験条件下に実施した。

30

【0123】

結果を図 2 に図示している。96 時間の試験時間の後に、元素のパラジウムの堆積が観察された。該溶液中に試験完了後に 120 時間後になおも約 40% の使用されるパラジウムが検出できた。

【0124】

例 7 (触媒系の安定性)

例 7 を 0.67 g の“dpa-3”(1.4 ミリモル、成分 B) を更に添加して、他は例 5 と同様の試験条件下に実施した。

【0125】

試験の間に、パラジウムの堆積は観察されなかった。該溶液中に試験完了後に 120 時間後になおも 95% の使用されるパラジウムが検出できた。

40

【0126】

例 5 と例 6 との比較は、溶解される窒素含有ポリマー(“ポリミン-PS”) の存在は触媒系の安定性を明らかに高め、かつ元素のパラジウムを堆積させないことを示している。例 5 での 1.0 の“dpa-3”/パラジウム比を例 7 の 2.75 に増加させることは、“ポリミン-PS” の存在下に非常に安定な触媒系をもたらし、該系では 5 日後でさえも元素のパラジウムの堆積は観察できず、かつ 95% より多い使用されるパラジウムが溶液中に再び見出すことができた。

【0127】

例 8 (エテンのカルボニル化、本発明による)

50

0.17 g の酢酸パラジウム、1.97 g のトリフェニルホスフィン (PPh_3) 及び 3 g の“ポリミン-PS” (成分A) をアルゴン雰囲気下に 95 mL の脱ガスされた 98 % の水性プロピオン酸中に溶解させた。“ポリミン-PS” の割合は 3 質量% であり、水の割合は 2 質量% であり、それぞれは全液体反応バッチに対するものである。引き続き一酸化炭素/エテンガス混合物で処理し、かつ試験的实施 1 に記載されるように処理した。反応温度は 130 °C であった。

【0128】

該バッチ中の水の含量は、全液体反応バッチに対して 0.0 質量% であった。RZA (PS) は 58 g / l · h であり、RZA (PSA) は 160 g / l · h であった。これは 260 h^{-1} の TOF に相当する。

10

【0129】

例 9 (エテンのカルボニル化、比較例)

例 9 を“ポリミン-PS” を添加せずに、その他は例 8 と同様の試験条件で実施した。

【0130】

該バッチ中の水の含量は全液体反応バッチに対して 0.2 質量% であった。RZA (PS) は 42 g / l · h であり、RZA (PSA) は 90 g / l · h であった。これは 170 h^{-1} の TOF に相当する。

【0131】

例 8 は、溶解可能な窒素含有ポリマー“ポリミン-PS” の存在によって例 9 よりも相当高いプロピオン酸及びプロピオン酸無水物の RZA が、溶解された窒素含有ポリマーの添加なくして達成されることを示している。

20

【0132】

例 10 (エテンのカルボニル化、本発明による)

0.17 g の酢酸パラジウム、1.97 g のトリフェニルホスフィン (PPh_3)、3 g の“ポリミン-PS” (成分A) 及びアクチベーターとしての 2.2 g のリン酸をアルゴン雰囲気下に 93 mL の脱ガスされた 97.5 % の水性プロピオン酸に溶解させた。“ポリミン-PS” の割合は全液体反応バッチに対して 3 質量% であり、水の割合は 2 質量% であり、かつリン酸の割合は 2.3 質量% であった。引き続き一酸化炭素/エテンガス混合物で圧縮し、かつ試験的实施 1 で記載のように処理した。反応温度は 130 °C であった。

30

【0133】

該バッチ中の水の含量は、全液体の反応バッチに対して 0.0 質量% であった。RZA (PSA) は 260 g / l · h であった。プロピオン酸無水物への高い反応速度のため約 7.8 % の使用されるプロピオン酸が付加的に消費されるので、RZA (PS) は計算しなかった。計算された TOF は 410 h^{-1} であった。

【0134】

例 11 (エテンのカルボニル化、比較例)

例 11 は“ポリミン-PS” を添加せずに、その他は例 10 と同様の試験条件下に実施した。

【0135】

該バッチ中の水の含量は全液体の反応バッチに対して 0.1 質量% であった。RZA (PS) は 98 g / l · h であった。計算された TOF は 170 h^{-1} であった。

40

【0136】

例 10 は、溶解可能な窒素含有ポリマー“ポリミン-PS” 及びアクチベーターとしての強酸の存在によって、調整された反応条件下には形成されかつ既に使用されたプロピオン酸のプロピオン酸無水物への更なる反応に導く非常に高い反応速度が達成されることを示している。溶解された窒素含有ポリマー“ポリミン-PS” の不在下に (例 11) 明らかに低い反応速度が達成された。

【0137】

例 8 ~ 11 は、溶解可能な窒素含有ポリマーの添加も、アクチベーターとしての強酸の添

50

加も反応速度及び有用生成物の収率に相応の影響を有することを示している。はるかに最高の結果は両者の添加物（溶解可能な窒素含有ポリマー及びアクチベーターとしての強酸）の存在下に達成された。

【0138】

例12（エテンのカルボニル化、比較例）

22 mg の酢酸パラジウム（0.1 ミリモル）及び57 mg の“d p a - 3”（0.12 ミリモル、成分B）をアルゴン雰囲気下に100 mL の脱ガスされた90質量%の水性プロピオン酸中に溶解させた。引き続き一酸化炭素／エテンガス混合物で圧縮し、かつ試験的实施1に記載のように処理した。反応温度は100℃であった。この場合にプロピオン酸が110 g / l · h のR Z A（P S）及び99%より高い選択性で生じた。計算されたT O Fは1600 h⁻¹であった。 10

【0139】

例13（エテンのカルボニル化、本発明による）

22 mg の酢酸パラジウム（0.1 ミリモル）、142 mg の“d p a - 3”（0.3 ミリモル、成分B）及び7.5 g の“ポリミン-P S”（成分A）をアルゴン雰囲気下に87.5 mL の脱ガスされた85%の水性プロピオン酸中に溶解させた。引き続き一酸化炭素／エテンガス混合物で圧縮し、かつ試験的实施1に記載のように処理した。反応温度は100℃であった。この場合にプロピオン酸が345 g / l · h のR Z A（P S）及び99%より高い選択性で得られた。計算されたT O Fは4800 h⁻¹であった。

【0140】

例14（エテンのカルボニル化、本発明による）

例14は例13と同様に22 mg の酢酸パラジウムを用いて（0.1 ミリモル）、57 mg の“d p a - 3”（0.12 ミリモル、成分B）及び3 g の“ポリミン-P S”（成分A）を用いて実施した。この場合にプロピオン酸が340 g / l · h のR Z A（P S）及び99%より高い選択性で生じた。計算されるT O Fは4800 h⁻¹であった。 20

【0141】

例13及び例14は、二座のホスフィン配位子“d p a - 3”及び溶解された窒素含有ポリマー“ポリミン-P S”の存在下に、明らかに300 g / l · h より高いプロピオン酸の非常に高い空時収量を得られることを示している。

【0142】

例15（エテンのカルボニル化、比較例）

活性炭上に5質量%のPdを含有する2 g の懸濁触媒及び57 mg の“d p a - 3”（0.12 ミリモル、成分B）をアルゴン雰囲気下に100 mL の脱ガスされた85%の水性プロピオン酸中に溶解させた。引き続き一酸化炭素／エテンガス混合物で圧縮し、かつ試験的实施1に記載のように処理した。反応温度は110℃であった。その場合にプロピオン酸が26 g / l · h のR Z A（P S）及び95%の選択性で生じた。

【0143】

例16（エテンのカルボニル化、本発明による）

例16は例15と同様に活性炭上に5質量%のPdを含有する2 g の懸濁触媒及び57 mg の“d p a - 3”（0.12 ミリモル、成分B）を用いて、付加的に5 g の“ポリミン-P S”（成分A）を用いて実施した。この場合にプロピオン酸が460 g / l · h のR Z A（P S）及び99%より高い選択性で生じた。 40

【0144】

例16は、使用されるパラジウム成分が不均一系担体上に固定されていてよいことを示している。例15との比較は、この場合、溶解可能な窒素含有ポリマーの明らかな効果を明確にしている。“ポリミン-P S”の存在下に、例16では例15に対して18倍だけ高いプロピオン酸の空時収量を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

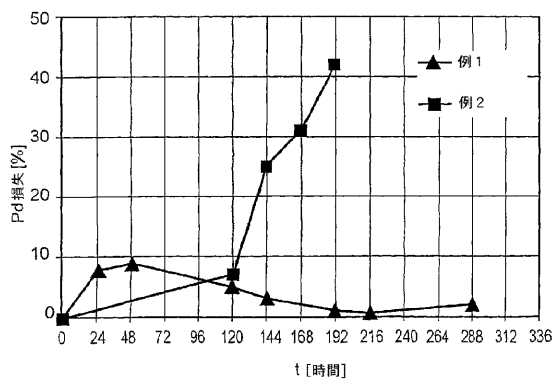
図1は例1での原子吸光分析（A A S）による溶液のパラジウム含量の測定結果のグラフ 50

を示している。

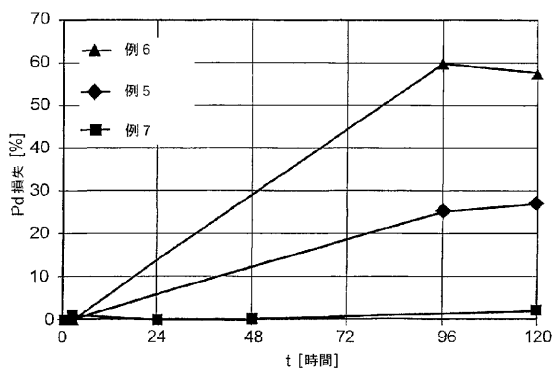
【図 2】

図 2 は例 5 での原子吸光分析による溶液のパラジウム含量の測定結果のグラフを示している。

【図 1】



【図 2】



【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/26382 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **B01J 31/16** (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11052 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2001 (25.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 48 874.9 29. September 2000 (29.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST SYSTEM AND METHOD FOR CARBONYLATION

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM UND VERFAHREN ZUR CARBONYLIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst system for carbonylating olefinically or acetylenically unsaturated compounds with carbon monoxide and a nucleophile compound, containing (a) palladium; (b) a phosphine and (c) a polymer containing nitrogen which is soluble in the reaction mixture, with the exception of polyvinyl polymers with aromatic radicals containing nitrogen on the polymer chain. The invention also relates to a method for carbonylation in the presence of one such catalyst system.

(57) Zusammenfassung: Katalysatorsystem zur Carbonylierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung, enthaltend (a) Palladium; (b) ein Phosphin; und (c) ein im Reaktionsgemisch löslichisierbares stickstoffhaltiges Polymer, mit Ausnahme von Polyvinylpolymeren mit aromatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymerkette; sowie ein Verfahren zur Carbonylierung in Gegenwart eines solchen Katalysatorsystems.

WO 02/26382 A1

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

Katalysatorsystem und Verfahren zur Carbonylierung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem zur Carbonylierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung, enthaltend
- 10 (a) Palladium;
(b) ein Phosphin; und
(c) ein im Reaktionsgemisch solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer, mit Ausnahme von Polyvinylpolymeren mit aromatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymerkette;
- 15 sowie ein Verfahren zur Carbonylierung in Gegenwart eines solchen Katalysatorsystems.
- 20 Die Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung, wie Wasser, eines Alkohols oder einer Carbonsäure, zur Herstellung von Carbonsäuren, Carbonsäureestern und Carbonsäureanhydriden in Gegenwart eines Palladium und Phosphin enthaltenden Katalysator-
- 25 systems ist seit langem bekannt und beispielsweise in EP-A 0 055 875 beschrieben. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der erforderliche hohe Druck von 25 bis 100 bar (2,5 bis 10 MPa) und die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit.
- 30 EP-A 0 106 379 lehrt eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zusatz einer starken Protonensäure, wie etwa einer Sulfonsäure. Die Zugabe einer Protonensäure als Promotor hat jedoch den Nachteil, daß diese mit dem Reaktionsprodukt ausgetragen wird und vor allem auch vom Reaktionsprodukt abgetrennt
- 35 werden muß.
- In F. Bertoux, J. Mol. Catal. A 143 (1999) Seiten 23 bis 30 ist die Carbonylierung von Propen zu Buttersäure in Gegenwart eines katalytischen System, welches durch Zusammenfügen von Palladium-
- 40 chlorid, Tris(m-sulfonatophenyl)phosphin Trinatriumsalz, Chlorwasserstoff und Polyvinylalkohol in Wasser und anschließender Aktivierung unter Reaktionsbedingungen hergestellt wurde. Die Carbonylierung wurde in einem Zweiphasensystem bestehend aus einer wässrigen Phase und einer organischen, Toluol haltigen
- 45 Phase bei einem CO-Druck von 40 atm (etwa 4 MPa) durchgeführt. Der Polyvinylalkohol wirkt als Lösungsvermittler für das Katalysatorsystem in beiden Phasen. Von Nachteil sind die Gegen-

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

2

wart von Chlorid, der erforderliche hohe Druck von etwa 40 atm und die Durchführung in einem Zweiphasensystem.

EP-A 0 274 795 offenbart die Carbonylierung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasser, Alkoholen oder Carbonsäuren in Gegenwart eines Palladium-Katalysators, eines organischen Phosphins, einer Säure mit einem pK_a -Wert kleiner 2 und eines Stabilisators. Als Stabilisatoren sind niedermolekulare Carbonsäureamide, wie N-Methyl-pyrrolidon und N,N-Diphenylacetamid, genannt.

10

In WO 94/18154 ist die Carbonylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und eines Alkohols oder Amins als Coreaktant in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches eine Palladium-Verbindung, einen bidentaten Phosphin-15 liganden und eine basische Verbindung umfasst, beschrieben. Als basische Verbindungen sind die Stickstoff haltigen, niedermolekularen Verbindungen aus der Reihe der Trialkylamine und der Stickstoffheterocyclen, wie etwa Pyridin-Derivate, genannt.

20 Da die oben beschriebenen niedermolekularen Verbindungen leicht flüchtig sind, werden diese in der Regel mit dem Reaktionsprodukt aus dem Reaktionssystem ausgetragen. Die Reinisolierung des Carbonylierungsprodukts gestaltet sich daher aufwendig.

25 Das US-Patent 4,127,506 beschreibt die Herstellung eines im Carbonylierungs-Reaktionsmedium unlöslichen, polymergeträgerten Übergangsmetall-Katalysators für Hydroformylierungsreaktionen durch photokatalysierte Umsetzung einer Übergangsmetall-Ausgangs-30 verbindung und eines festen, polymeren Trägers, welcher Amingruppen innerhalb der Polymerkette oder an die Polymerkette gebunden enthält, unter Bestrahlung mit UV-Licht. Nach der Lehre des US-Patents ist es wesentlich, daß die Polymere im Carbonylierungs-Reaktionsmedium unlöslich sind und eine poröse Struktur aufweisen.

35

EP-A 0 441 446 beschreibt die Carbonylierung von acetylenisch oder olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasser, Alkoholen oder Carbonsäuren in Gegenwart eines Gruppe VIII-Metalls, eines Phosphins, einer Protonensäure und eines tertiären Amins. Als tertiäre Amine sind die heterocyclischen tertiären Amine (wie Pyridine), die aliphatischen tertiären Amine (wie Dialkylamine), die tertiären Aniline (wie N,N-Dialkylaniline) und vernetztes Polyvinylpyridin offenbart. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der erforderliche hohe Druck von insge-45 samt 50 bar (5 MPa).

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

3

Es bestand daher die Aufgabe, ein Katalysatorsystem zur Carbonylierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung zu finden, welches die oben beschriebenen Nachteile nicht mehr besitzt, bereits unter milden Reaktionsbedingungen eine hohe katalytische Aktivität aufweist, eine hohe Stabilität bezüglich einer Abscheidung von Palladium und Palladiumverbindungen besitzt und die Herstellung von Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten in hoher Ausbeute ermöglicht. Des weiteren bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Carbonylierung unter Einsatz eines derartigen Katalysatorsystems zu finden.

Demgemäß wurde ein Katalysatorsystem zur Carbonylierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung gefunden, enthaltend

- (a) Palladium;
- (b) ein Phosphin; und
- 20 (c) ein im Reaktionsgemisch solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer, mit Ausnahme von Polyvinylpolymeren mit aromatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymerkette.

Es wurde überraschend gefunden, daß im Reaktionsgemisch solubilisierbare stickstoffhaltige Polymere den Katalysatorkomplex, welcher Palladium und Phosphin enthält, hervorragend stabilisieren und somit eine Abscheidung von Palladium und von Palladiumverbindungen inhibieren. Zudem verbessern die genannten Polymere die katalytischen Eigenschaften signifikant.

30 Die beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem einzusetzenden stickstoffhaltigen Polymere sind im Reaktionsgemisch solubilisierbar und liegen unter den Reaktionsbedingungen auch solubilisiert vor. Unter dem Begriff "solubilisiert" ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine weitgehend homogene Verteilung des stickstoffhaltigen Polymers im Reaktionsgemisch zu verstehen, welche den Katalysatorkomplex hinreichend zu stabilisieren vermag. Im Allgemeinen ist das stickstoffhaltige Polymer im Reaktionsgemisch homogen gelöst oder zumindest kolloidal verteilt.

40 Beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem werden im Reaktionsgemisch solubilisierbare stickstoffhaltige Polymere eingesetzt, welche vorzugsweise mehr als 10 Stickstoffatome enthalten und eine Molmasse von mehr als 1000 g/mol, vorzugsweise mehr als 10000 bis zu 10⁶ g/mol aufweisen, eingesetzt, mit Ausnahme von Polyvinylpolymeren mit aromatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymerkette. Bei den stickstoffhaltigen Polymeren handelt es

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

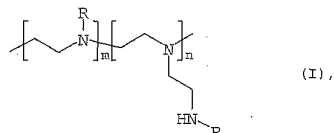
4

sich im Allgemeinen um Homopolymere oder Copolymere stickstoffhaltiger Monomereinheiten. Geeignete Beispiele sind Polyalkylenimine, insbesondere Polyethylenimine; Polyvinylamine mit aliphatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymerkette; Polymere
 5 ethylenisch ungesättigter Carbonsäureamide, wie Poly(meth)acrylamide; Polymere acyclischer oder cyclischer N-Vinylamide, wie Polyvinylformamid oder Polyvinylcaprolactam. Die Polymere können in einem Molekül unterschiedliche stickstoffhaltige Monomere und gegebenenfalls stickstofffreie Monomere enthalten. Die Stick-
 10 stoffatome können sich in der Hauptkette befinden oder in Seitengruppen vorliegen.

Die Polarität des stickstoffhaltigen Polymers ist so gewählt, daß dieses unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch
 15 solubilisiert vorliegt. In der Regel sind die stickstoffhaltigen Polymere zur Einstellung einer geeigneten Polarität derivatisiert. Im Fall aminogruppenhaltiger Polymere tragen diese zum Beispiel an einem Teil der Aminogruppen oder allen Aminogruppen Substituenten, wie beispielsweise Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Poly-
 20 oxyalkylengruppen. Die Einführung von Substituenten kann durch Derivatisierung mit geeigneten Derivatisierungsreagenzien, wie Carbonsäuren, Carbonsäurederivaten, Alkylierungsmitteln oder Alkenoxiden, durch Phosphonomethylierung, Strecker-Synthese usw. erfolgen. Die Derivatisierung kann an Stickstoffatomen oder an
 25 anderen Positionen des Polymeren erfolgen. Die Einführung funktioneller Gruppen kann durch polymeranaloge Umsetzung des stickstoffhaltigen Polymeren oder auf der Stufe der zugrundeliegenden Monomeren oder durch Mitverwendung geeigneter copolymerisierbarer stickstofffreier Monomere erfolgen.

30 Als solubilisierbare stickstoffhaltige Polymere werden bevorzugt Polyethylenimine eingesetzt. Bevorzugt weisen diese Polyethylenimine Einheiten der allgemeinen Formel (I) oder verzweigter Isomere davon

35



40

in der die Summe aus m+n mindestens 10 beträgt und R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-,
 45 Alkyl-, Acyl-Reste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylen-Reste mit bis zu 500 Alkylenoxy-Ein-

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

5

heiten bedeuten, aufweist. Bevorzugt beträgt das Verhältnis aus $m/(m+n)$ 0,01 bis 1.

Die bevorzugt eingesetzten solubilisierbaren stickstoffhaltigen Polymere (I) enthalten im Allgemeinen primäre ($-NH_2$), sekundäre ($>NH$) und tertiäre ($>N-$) Aminogruppen. Das Verhältnis primärer : sekundärer : tertiärer Aminogruppen beträgt in der Regel 1 : 0,1 bis 2 : 0,1 bis 2 und bevorzugt 1 : 0,8 bis 1,3 : 0,6 bis 1,1.

10

Als bevorzugte Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Acyl-Reste seien die unverzweigten oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_1 - bis C_{20} -Alkyl-, C_5 - bis C_{10} -Cycloalkyl-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-, C_7 - bis C_{10} -Aralkyl- und C_2 - bis C_{21} -Acyl-Reste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 1-Octyl, 2-Ethyl-1-hexyl, 1-Nonyl, 1-Decyl, 1-Dodecyl, 1-Tetradecyl, 1-Hexadecyl, 1-Octadecyl, 1-Icosyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Phenyl, 2-Methylphenyl (2-Tolyl), 3-Methylphenyl (3-Tolyl), 4-Methylphenyl (4-Tolyl), 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl und Phenylmethyl (Benzyl) genannt.

25

Als bevorzugte Alkylenoxy-Einheiten seien die C_2 - bis C_6 -Alkylenoxy-Einheiten, wie beispielsweise Ethylenoxy, Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy und Hexylenoxy genannt.

30 Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine (I) oder verzweigter Isomere davon verwendet, bei denen die Reste R jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff sowie gleiche oder verschiedene Acylreste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen bedeuten. Die besonders bevorzugten Polyethylenimine (I) weisen die folgenden Strukturelemente

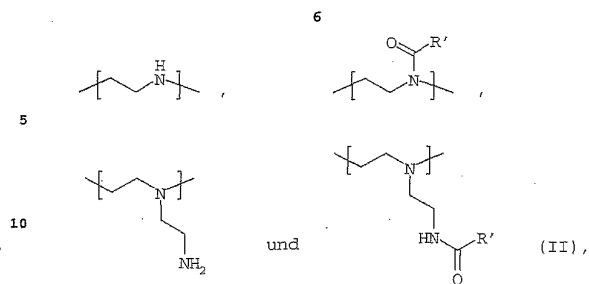
35 (II) oder verzweigte Isomere davon

40

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052



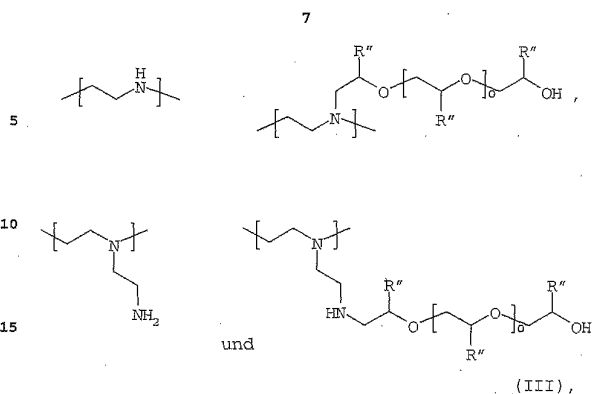
15 in denen R' unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 29 Kohlenstoffatomen bedeutet auf.

Als bevorzugte Alkyl-Reste für R' seien die unverzweigten oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C₁- bis C₂₁-Alkyl-Reste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 1-Hexyl, 1-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 1-Octyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1-Nonyl, 2-Methyl-2-octyl, 1-Decyl, 1-Undecyl, 1-Dodecyl, 1-Tridecyl, 1-Tetradecyl, 1-Pentadecyl, 1-Hexadecyl, 1-Heptadecyl, 1-Octadecyl, 1-Nonadecyl, 1-Icosyl und 1-Henicosyl genannt.

Weitere, beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem besonders bevorzugt eingesetzte solubilisierbare stickstoffhaltige Polymere sind Polyethylenimine (I), welche als charakteristische Strukturelemente Einheiten der Formel (III) oder verzweigter Isomere davon

WO 02/26382

PCT/EP01/11052



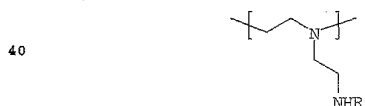
20 in denen R'' Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeutet, und o einen Wert von 0 und 500 betragen kann, aufweisen. Diese Verbindungen werden als alkoxylierte Polyethylenimine bezeichnet und sind beispielsweise in US 5,846,453 und US 3,907,701 beschrieben. Auf die Angaben dieser Vorliteratur, insbesondere in Bezug auf

25 die Herstellung der Polyamine, wird ausdrücklich Bezug genommen und deren Angaben dazu sollen als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung gelten.

Die in den obigen Formeln (I) bis (III) gezeigten Strukturen sind

30 idealisierte Formeln für den Fall, daß die dargestellten Polyethylenimine linear vorliegen. Die Wiederholungseinheiten können in beliebiger, beispielsweise statistischer, Abfolge vorliegen. Die beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem einzusetzenden Polyethylenimin-Polymere können auch teilweise verzweigt vorliegen

35 und beispielsweise Strukturelemente der nachstehend gezeigten Art aufweisen:



45 Wenn vorliegend im Zusammenhang mit Polyethylenimininen von "verzweigten Isomeren" die Rede ist, so sind damit Konstitutionsisomere angesprochen, die sich von der dargestellten Struktur durch

WO 02/26382

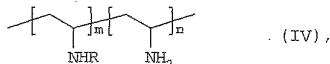
PCT/EP01/11052

8

ein- oder mehrfaches Einfügen einer der in den Formeln (I) bis (III) in Klammern dargestellten Wiederholungseinheiten zwischen eine NH-Bindung ableiten. Sie sind über tertiäre Stickstoffatome verzweigt.

5

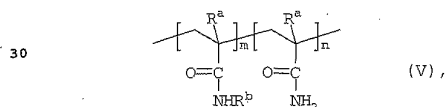
Als Komponente (c) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind weiterhin derivatisierte Polyvinylamine mit aliphatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymerkette geeignet, welche als charakteristisches Strukturelement Einheiten der allgemeinen Formel (IV)



15

in der m und n die bereits angegebene Bedeutung haben und R unabhängig voneinander für einen unverzweigten oder verzweigten, unsubstituierten oder substituierten, aliphatischen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Acyl-Rest mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen oder einem Hydroxyalkyl(poly)oxyalkylen-Rest mit bis zu 500 Alkylendioxy-Einheiten, vorzugsweise mit 2 bis 6 Kohlenstoffatome pro Alkylendioxy-Einheit, steht, enthalten.

Als Komponente (c) im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind weiterhin derivatisierte Polyacrylamide geeignet, welche als charakteristisches Strukturelement Einheiten der allgemeinen Formel (V)



in der R^a für Wasserstoff oder Methyl steht, R^b für gleiche oder verschiedene Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylreste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen steht, und m und n die bereits angegebene Bedeutung haben, enthalten.

Das Molekulargewicht der beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem zu verwendenden derivatisierten Polyamine beträgt mindestens 1000 g/mol vorzugsweise mehr als 10000 g/mol. Hierbei handelt es sich um eine mittlere Molmasse, da bei der Herstellung der Polyamine und weiterer Umsetzung wie üblich eine breite Molekulargewichtsverteilung eintritt.

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

9

Im Allgemeinen sind solubilisierbare stickstoffhaltige Polymere bevorzugt, die sulfonsäuregruppenfrei sind.

Polyethylenimine werden in der Regel durch Homo- oder Copolymerisation des Aziridins, gegebenenfalls mit anderen Monomeren, wie Vinylamiden, Vinylaminen, Acrylamiden, Acrylaminen, Acrylestern, Methacrylestern und Olefinen, wie Ethen, Propen, Buten oder Butadien, mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis $2 \cdot 10^6$ g/mol hergestellt.

10

Die besonders bevorzugten acylierten Polyethylenimine (II) werden im Allgemeinen durch Umsetzung der Polyethylenimine mit Carbonsäuren, wie beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Laurinsäure, 2-Ethylhexansäure, oder natürlichen C_{18} -Fettsäuren gewonnen, wobei der Amidierungsgrad 1 bis nahe 100%, vorzugsweise 30 bis nahe 100%, bezogen auf die amidierbaren Aminogruppen beträgt. Einzelheiten der Herstellung sind der Offenlegungsschrift DE-A 37 27 704 zu entnehmen. Es ist aber auch möglich, die acylierten Polyethylenimine (II) unter den Carbonylierungs-Reaktionsbedingungen in-situ darzustellen, beispielsweise durch Umsetzung eines Polyethylenimins mit einem Olefin und Kohlenmonoxid in Gegenwart der nukleophilen Verbindung, der Palladium-Komponente und des Phosphins oder durch Reaktion des Polyethylenimins mit der als Lösungsmittel verwendeten Carbonsäure unter den Bedingungen der Carbonylierungsreaktion.

Die besonders bevorzugten polyoxyalkylierten Polyethylenimine (III) werden im Allgemeinen durch Umsetzung der Polyethylenimine mit bis zu 500 mol Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid pro Monomereinheit des Polyethylenimins hergestellt. Einzelheiten der Herstellung sind der Patentschrift US 5,846,453 zu entnehmen.

Ganz besonders bevorzugt beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind die acylierten Polyethylenimine (I), welche die Strukturelemente (II) oder deren verzweigte Isomere aufweisen, in denen R' jeweils unabhängig voneinander C_2 - bis C_6 -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek. Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek. Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 3-Methyl-2-butyl und 2-Methyl-2-butyl bedeutet und die Summe aus m+n mindestens 50, insbesondere mindestens 100 beträgt.

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

10

Insbesondere umfasst das erfindungsgemäße Katalysatorsystem acylierte Polyethylenimine (II) oder deren verzweigte Isomere, in denen der Acylrest -CO-R' für Acylgruppen steht, welche dem herzustellenden Carbonsäurederivat entsprechen.

5

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält im Allgemeinen 0,5 bis 15, bevorzugt 1 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 7,5 Gew.-% solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes.

10

Für das erfindungsgemäße Katalysatorsystem geeignete Phosphine sind beispielsweise in den Offenlegungsschriften EP-A 0 274 795, EP-A 0 282 142, EP-A 0 386 833, EP-A 0 441 446, EP-A 0 495 547, EP-A 0 495 548, EP-A 0 499 329, EP-A 0 577 204, EP-A 0 577 205, WO 94/18154, WO 96/19434, WO 96/45040 und WO 98/42717 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Die geeigneten Phosphine können durch die allgemeine Formel (VI)



20

in der die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest stehen, wiedergegeben werden. Die Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 können auch miteinander verbunden sein.

25

Unter einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest ist ein unsubstituierter oder substituierter, aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen zu verstehen. Dieser Rest kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa

30

Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -SiR₂-, -PR- und/oder -PR₂- und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen, welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten, substituiert sein, wie beispielsweise durch Fluor,

35

Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe (bei dem Rest R handelt es sich hierbei ebenfalls um einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest). Enthält der Kohlenstoff enthaltende organische Rest ein oder mehrere Heteroatome, so kann dieser auch über ein Heteroatom gebunden sein. Somit sind beispielsweise auch Ether-,

40

Thioether- und tertiäre Aminogruppen eingeschlossen. Bei dem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest kann es sich um einen einwertigen oder auch mehrwertigen, beispielsweise zweiwertigen Rest handeln.

45 Enthält das Phosphin (VI) genau ein Phosphoratom, d.h. die Reste R^1 , R^2 und R^3 enthalten weder eine -PR- noch eine -PR₂-Gruppe, so wird dieses im Folgenden als monodentates Phosphin bezeichnet.

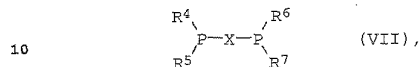
WO 02/26382

PCT/EP01/11052

11

Enthalten R^1 , R^2 und/oder R^3 eine oder mehrere -PR- oder -PR₂-Gruppen, so werden die Phosphine (VI) entsprechend der Anzahl an Phosphoratomen als bidentat, tridentat, etc. bezeichnet.

- 5 Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ein mindestens bidentates Phosphin. Es kann durch die allgemeine Formel (VII)



- in der die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest bedeuten und X für eine Kohlenstoff enthaltende organische Brückengruppe steht, beschrieben werden. Die bevorzugten Phosphine (VII) sind bidentat, tridentat oder tetradentat, insbesondere bidentat.

- Der Begriff Kohlenstoff enthaltender organischer Rest ist wie oben definiert.

Unter einer Kohlenstoff enthaltenden organischen Brückengruppe ist eine unsubstituierte oder substituierte, aliphatische, aromatische oder araliphatische zweiwertige Gruppe mit 1 bis 20

- 25 Kohlenstoffatomen und 1 bis 10 Atomen in der Kette zu verstehen.

Die organische Brückengruppe kann ein oder mehrere Heteroatome, wie etwa Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, beispielsweise -O-, -S-, -NR-, -CO-, -N=, -SiR₂-, -PR- und/oder -PR₂ und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen,

- 30 welche beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und/oder Halogen enthalten, substituiert sein, wie beispielsweise durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Cyanogruppe (bei dem Rest R handelt es sich hierbei ebenfalls um einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest). Enthält die organische Brückengruppe

- 35 ein oder mehrere Heteroatome, so kann diese auch jeweils über ein Heteroatom gebunden sein. Somit sind beispielsweise auch Ether-, Thioether- und tertiäre Aminogruppen eingeschlossen.

- Als einwertige Reste stehen R^1 , R^2 und R^3 in Formel (VI) und R^4 , 40 R^5 , R^6 und R^7 in Formel (VII) bevorzugt für

- einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, unsubstituierten oder substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 aliphatischen Kohlenstoffatomen, bei dem eine oder
- 45 mehrere der CH₂-Gruppen auch durch Heteroatome, wie -O- oder -S-, oder durch Heteroatom enthaltende Gruppen, wie -CO-,

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

12

- NR- oder -SiR₂-, ersetzt sein können und bei dem ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch Substituenten, wie beispielsweise Arylgruppen ersetzt sein können; oder für einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Rest mit einem Ring oder zwei oder drei kondensierten Ringen, bei dem eines oder mehrere Ringatome durch Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff, substituiert sein können und bei dem ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch Substituenten, wie beispielsweise Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt sein können.

Als Beispiele der bevorzugten einwertigen Reste seien die unsubstituierten oder substituierten C₁- bis C₂₀-Alkyl-, C₅- bis C₂₀-Cycloalkyl-, C₆- bis C₂₀-Aryl- und C₃- bis C₂₀-Heteroaryl-Reste, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl (sek.-Propyl), 1-Butyl, 2-Butyl (sek.-Butyl), 2-Methyl-1-propyl (iso-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-2-butyl (tert.-Amyl), 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2-Methoxy-2-propyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Phenyl, 2-Methylphenyl (o-Tolyl), 3-Methylphenyl (m-Tolyl), 4-Methylphenyl (p-Tolyl), 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 5-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 2-(1,3,5-Triazin)yl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Chinoly, 8-Chinoly, 1-Isochinoly und 8-Isochinoly genannt.

- Als zweiwertige Reste stehen R¹ zusammen mit R², R² zusammen mit R³ oder R¹ zusammen mit R³ in Formel (VI) und R⁴ zusammen mit R⁵ und/oder R⁶ zusammen mit R⁷ in Formel (VII) bevorzugt für

- einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, unsubstituierten oder substituierten C₄- bis C₂₀-Alkylenrest ("zweiwertiger Alkylenrest") mit 4 bis 10 Atomen in der Alkylenkette, bei dem CH₂-Gruppen auch durch Heterogruppen, wie beispielsweise -CO-, -O-, -SiR₂- oder -NR- ersetzt sein können und bei dem ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch Substituenten, wie beispielsweise Arylgruppen ersetzt sein können.

Als Beispiele der bevorzugten zweiwertigen Reste seien die unsubstituierten oder substituierten C₄- bis C₃₀-Alkylen-Reste, bei denen CH₂-Gruppen durch Heterogruppen wie zum Beispiel durch -O- ersetzt sein können, wie beispielsweise 1,4-Butylen, 1,4-Dimethyl-1,4-butylen, 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-butylen,

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

13

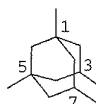
1,4-Dimethoxy-1,4-butylen, 1,4-Dimethyl-1,4-dimethoxy-1,4-butylen, 1,5-Pentilen, 1,5-Dimethyl-1,5-pentilen, 1,5-Dimethoxy-1,5-pentilen, 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-pentilen, 1,5-Dimethyl-1,5-dimethoxy-1,5-pentilen, 3-Oxa-1,5-pentilen, 3-Oxa-1,5-dimethyl-1,5-pentilen, 3-Oxa-1,5-dimethoxy-1,5-pentilen, 3-Oxa-1,1,5,5-tetramethyl-1,5-pentilen, 3-Oxa-1,5-dimethyl-1,5-dimethoxy-1,5-pentilen, 1,4-Cyclooctylen, 1,5-Cyclooctylen, 1,4-Dimethyl-1,4-cyclooctylen, 1,4-Dimethyl-1,5-cyclooctylen, 1,4-Dimethyl-5,8-cyclooctylen, 1,5-Dimethyl-1,4-cyclooctylen, 1,5-Dimethyl-1,5-cyclooctylen, 1,5-Dimethyl-4,8-cyclooctylen,

15



3,7-Bicyclo[3.3.1]nonylen,

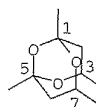
20



25

1,3,5,7-Tetramethyl-3,7-bicyclo[3.3.1]nonylen,

30



1,3,5,7-Tetramethyl-4,8,9-trioxa-3,7-bicyclo[3.3.1]nonylen,

35

genannt.

Als dreiwertige Reste stehen R^1 zusammen mit R^2 zusammen mit R^3 bevorzugt für

40

- einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, unsubstituierten oder substituierten dreiwertigen Alkyl-Rest mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und jeweils 4 bis 10 Atomen in der Kette, bei dem CH_2 -Gruppen auch durch Hetero-
gruppen, wie beispielsweise $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}-$ ersetzt sein
können und bei dem ein oder mehrere der Wasserstoffatome

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

14

durch Substituenten, wie beispielsweise Arylgruppen ersetzt sein können.

Das beim erfindungsgemäßen Katalysatorsystem einzusetzende
5 Phosphin (VI) beziehungsweise (VII) umfasst besonders bevorzugt

- Reste R¹, R² und/oder R³ sowie R⁴, R⁵, R⁶ und/oder R⁷, welche unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten C₃- bis C₁₂-Alkylrest, bei dem am α -Kohlenstoffatom
10 mindestens zwei, bevorzugt drei, weitere Gerüstatome gebunden sind, oder einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Rest mit 6 Ringatomen, bei dem ein, zwei oder drei Ringatome auch durch Stickstoff substituiert sein können; und/oder
- 15 - Reste R¹ zusammen mit R², R² zusammen mit R³ oder R¹ zusammen mit R³ sowie R⁴ zusammen mit R⁵ und/oder R⁶ zusammen mit R⁷, welche unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten C₄- bis C₃₀-Alkylrest mit 4 bis 7 Atomen in der kürzesten Alkylkette, bei denen CH₂-Gruppen durch Heterogruppen wie zum Beispiel durch -O- ersetzt sein können;

bedeuten. Unter dem Begriff Gerüstatome sind die gerüstbildenden Atome, wie beispielsweise Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff zu verstehen.

25

- Als Beispiele der besonders bevorzugten einwertigen Reste R¹, R² und/oder R³ sowie R⁴, R⁵, R⁶ und/oder R⁷ seien 2-Propyl (sek.-Propyl), 2-Butyl (sek.-Butyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 2-Methyl-2-butyl (tert.-Amyl), Phenyl, 2-Methylphenyl (o-Tolyl),
30 3-Methylphenyl (m-Tolyl), 4-Methylphenyl (p-Tolyl), 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl und 2-Pyridyl, insbesondere 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl) und Phenyl, genannt. Als Beispiele der besonders bevorzugten zweiwertigen Reste R¹ zusammen mit R², R² zusammen mit R³ oder R¹ zusammen mit R³ sowie R⁴
35 zusammen mit R⁵ und/oder R⁶ zusammen mit R⁷ seien 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-butylen, 1,4-Dimethyl-1,4-dimethoxy-1,4-butylen, 1,1,5,5-Tetramethyl-1,5-pentyl, 1,5-Dimethyl-1,5-dimethoxy-1,5-pentyl, 1,5-Dimethyl-1,5-cyclooctyl, 1,3,5,7-Tetramethyl-3,7-bicyclo[3.3.1]nonyl und 1,3,5,7-Tetramethyl-4,8,9-trioxa-3,7-bicyclo[3.3.1]nonyl, insbesondere
40 1,3,5,7-Tetramethyl-4,8,9-trioxa-3,7-bicyclo[3.3.1]nonyl, genannt.

- Die organische Brückengruppe X in Formel (VII) steht bevorzugt
45 für eine unverzweigte oder verzweigte, acyclische oder cyclische, unsubstituierte oder substituierte zweiwertige aliphatische, aromatische oder araliphatische Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoff-

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

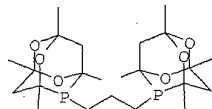
15

atomen und 1 bis 8 Atomen, bevorzugt 2 bis 4 Atomen, in der Kette, bei der eine oder mehrere der CH_2 -Gruppen auch durch Heteroatome, wie -O-, oder durch Heteroatom enthaltende Gruppen, wie -CO- oder -NR-, und/oder eines oder mehrere der aromatischen Ringatome durch Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff, substituiert sein können, und bei der ein oder mehrere der Wasserstoffatome durch Substituenten, wie beispielsweise Alkyl- oder Arylgruppen ersetzt sein können.

- 10 Als Beispiele der bevorzugten Brückengruppe X seien 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,2-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,5-Pentylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,6-Hexylen, -O- CH_2CH_2 -O-, -O- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -O-, - CH_2 -O- CH_2 -, - CH_2CH_2 -O- CH_2CH_2 -, o-Phenylen, o-Xylen und - CH_2 -NR- CH_2 -, insbesondere 1,2-Ethylen-,
 15 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen- und o-Xylen, genannt.

Als besonders bevorzugtes monodentates Phosphine sei Triphenylphosphin genannt. Als besonders bevorzugte bidentate Phosphine seien 1,2-Bis(di-tert.-butyl-phosphino)-ethan, 1,2-Bis(diphenyl-phosphino)-ethan, 1,2-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1(3.7)]decyl-ethan (abgekürzt "dpa-2"), 1,3-Bis(di-tert.-butyl-phosphino)-propan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan, 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatri-
 20 cyclo[3.3.1.1(3.7)]decyl-propan (abgekürzt "dpa-3"), 1,4-Bis(di-tert.-butyl-phosphino)-butan, 1,4-Bis(diphenylphosphino)-butan, 1,4-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1(3.7)]decyl-butan (abgekürzt "dpa-4"), α,α' -Bis(di-tert.-butyl-phosphino)-o-xylol, α,α' -Bis(diphenylphosphino)-o-xylol und α,α' -P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1(3.7)]decyl-o-xylol, insbesondere 1,3-Bis(di-tert.-butyl-phosphino)-propan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan und

35



40

1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatricyclo[3.3.1.1(3.7)]decyl-propan
 ("dpa-3")

45 genannt.

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

16

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält beim Einsatz monodentater Phosphinliganden im Allgemeinen 50 bis 500, bevorzugt 100 bis 250 mmol Phosphin/l Reaktionsansatz und beim Einsatz bidentater Phosphinliganden im Allgemeinen 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 25 mmol Phosphin/l Reaktionsansatz.

Als Palladium-Quelle kommen für das erfindungsgemäße Katalysatorsystem anorganische und organische Salze des Palladiums, Palladium-Verbindungen mit Stickstoff, Phosphor und/oder Sauerstoff-Donorliganden sowie auf einem Träger aufgebrachtes Palladium oder aufgebrachte Palladium-Verbindungen in Betracht. Bevorzugt sind halogenfreie Palladiumquellen.

Geeignete Beispiele anorganische und organische Salze des Palladiums sind Palladium(II)-nitrat, Palladium(II)-sulfat, Palladium(II)-carboxylate (zum Beispiel Palladium(II)-acetat oder Palladium(II)-propionat), Palladium(II)-sulfonate und Palladium(II)-acetylacetonat.

Geeignete Beispiele von Palladium-Verbindungen mit Stickstoff, Phosphor und/oder Sauerstoff-Donorliganden sind Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), Palladium(0)-dibenzylidenacetone ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) oder $[\text{Pd}(\text{dpa}-3)(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{A}]_2$, wobei A für ein schwach koordinierendes Anion, wie beispielsweise Chlorat, Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat oder p-Toluolsulfonat, steht und "dpa-3" wie oben definiert ist.

Als geeignetes Beispiel des auf einem Träger aufgebrachten Palladiums sei Palladium auf Aktivkohle genannt. Palladium-Quellen dieser Art werden bevorzugt als Partikel eingesetzt, welche eine Suspendierung im Reaktionsgemisch erlauben. Die Trägermaterialien sind zur Gewährleistung einer stabilen Suspension bevorzugt hydrophiler Natur, gegebenenfalls durch separate Maßnahmen, wie etwa oberflächliche Anoxidation von Aktivkohle, hydrophiliert.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält beim Einsatz monodentater Phosphinliganden im Allgemeinen 5 bis 20, bevorzugt 5 bis 10 mmol Palladium/l Reaktionsansatz und beim Einsatz bidentater Phosphinliganden im Allgemeinen 0,5 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 mmol Palladium/l Reaktionsansatz.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorteilhafterweise als weitere Komponente eine Protonensäure (Brønsted-Säure) zur Aktivierung. Dabei kann es sich um die entsprechende Carbonsäure, welche bei der Carbonylierung der ungesättigten Verbindung mit

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

17

Kohlenmonoxid und Wasser entsteht oder um eine andere organische oder anorganische Protonensäure handeln.

Geeignete Carbonsäuren, welche bei der Carbonylierung mit Kohlenmonoxid und Wasser gebildet werden können (in-situ) sind beispielsweise Propionsäure (aus Ethen), Buttersäure (aus Propen) oder Methacrylsäure (aus Propin). Die Carbonsäuren, z.B. Essigsäure oder Propionsäure, können natürlich auch zum Katalysatorsystem zugegeben werden (ex-situ). Wird das Katalysatorsystem zur Herstellung von Carbonsäuren eingesetzt, ist in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysatorsystems die in-situ gebildete Carbonsäure vielfach zur Aktivierung ausreichend. Der Vorteil dieser Variante ist, daß das System keine zusätzliche Komponente enthält.

15

In vielen Fällen ist es aber auch vorteilhaft, dem erfindungsgemäße Katalysatorsystem eine zusätzliche organische oder anorganische Protonensäure hinzuzufügen. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn bei der Carbonylierung keine Carbonsäure zugegeben ist oder in-situ gebildet wird (z.B. bei der Herstellung von Carbonsäureestern) oder ein, gegenüber der in-situ gebildeten Carbonsäure höherer aktivitätssteigernder Effekt erzielt werden soll. Beim Einsatz zusätzlicher Protonensäuren sind Protonensäuren mit einem pK_a -Wert von ≤ 3 , insbesondere von ≤ 2 , bevorzugt. Geeignete Protonensäuren sind beispielsweise in den Offenlegungsschriften EP-A 0 106 379 und EP-A 0 279 477 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Bevorzugte Protonensäuren mit einem pK_a -Wert von ≤ 2 sind beispielsweise die Phosphorsäure oder Sulfonsäuren, wie etwa p-Toluolsulfonsäure, Methylsulfonsäure oder Trifluormethylsulfonsäure. Werden Protonensäuren hinzugefügt, welche nicht dem herzustellenden Carbonsäurederivat entsprechen, so liegt deren Molverhältnis bezogen auf die Menge des eingesetzten Palladiums im Allgemeinen bei 1 bis 20 bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes.

35

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist im Allgemeinen durch Zusammenfügen der oben beschriebenen Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls einer Protonensäure in einem Lösungsmittel in beliebiger Reihenfolge und gegebenenfalls unter Bildung von Zwischenstufen, wie etwa Palladium-Phosphin-Komplexen, erhältlich. Bevorzugt entspricht das Lösungsmittel dem gewünschten Carbonylierungsprodukt.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung gefunden, das da-

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

18

durch gekennzeichnet ist, daß man das erfindungsgemäße Katalysatorsystem, welches vorangehend beschrieben ist, einsetzt.

Die einzelnen Komponenten des Katalysatorsystems und deren Mengenverhältnisse sind oben beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man im Allgemeinen bei einer Temperatur von -50 bis 150, bevorzugt von 80 bis 150 und besonders bevorzugt von 90 bis 130°C durch. Bei Durchführung des erfindungs-
10 gemäßen Verfahrens beträgt der Druck im Allgemeinen 0,1 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 3 und besonders bevorzugt 0,2 bis 1,5 MPa abs.

Als olefinisch ungesättigte Verbindungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren unsubstituierte oder substituierte Alkene mit
15 einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung/en eingesetzt werden. Als Substituenten kommen beispielsweise Aryl-, Heteroaryl-, Halogenide oder funktionelle Gruppen, wie etwa -COOH, -COOR, -CONR₂, -CN oder -OR in Betracht. Im Allgemeinen umfassen die olefinisch ungesättigten Verbindungen 2 bis 30 Kohlen-
20 stoffatome und eine oder zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung/en. Als bevorzugte Verbindungen seien

- unsubstituierte C₂- bis C₂₀-Alkene, wie beispielsweise Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Butene, 1-Penten, 1-Hexen, 3-Hexen,
25 1-Hepten, 3-Hepten, 1-Octen, 3-Methyl-2-hepten, 3-Methyl-3-hepten, 1-Decen, Cyclopenten, Cyclohexen oder Cycloocten;
- unsubstituierte C₃- bis C₂₀-Alkadiene mit kumulierten, konjugierten oder isolierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, wie beispielsweise Propadien (Allen), 1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, 1,5-Hexadien oder Dicyclopentadien; und
30 substituierte C₃- bis C₂₀-Alkene und Alkadiene, wie beispielsweise Styrol, 1-Methoxy-2-buten, 3-Methoxy-1-buten, 1-Butoxy-2-buten, 3-Butoxy-1-buten, Methyl-, Ethyl-, Propyl-
35 oder Butyl-ester der 2-, 3- oder 4-Pentensäure oder 2-, 3- oder 4-Pentennitril;

genannt.

40 Als acetylenisch ungesättigte Verbindungen können beim erfindungsgemäßen Verfahren unsubstituierte oder substituierte Alkine mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung/en eingesetzt werden. Im Allgemeinen umfassen sie 2 bis 30 Kohlenstoffatome und eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbin-
45 dung. Als Substituenten kommen die bei den olefinisch

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

19

ungesättigten Verbindungen genannten in Betracht. Als bevorzugte Verbindungen seien

- 5
- unsubstituierte C₂- bis C₂₀-Alkine, wie beispielsweise Ethin oder Propin; und
 - substituierte C₃- bis C₂₀-Alkine, wie beispielsweise Ethinylbenzol (Phenylacetylen);

genannt.

10

Als ungesättigte Verbindungen besonders bevorzugt eingesetzt werden die olefinisch ungesättigten Verbindungen, ganz besonders bevorzugt die unsubstituierten C₂- bis C₆-Alkene, insbesondere Ethen.

15

Das molare Verhältnis zwischen Kohlenmonoxid und den ungesättigten Verbindungen beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 1,5 pro Doppel- beziehungsweise Dreifachbindung.

20

Als nukleophile Verbindungen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen eingesetzt, welche in der Regel mindestens ein mobiles Wasserstoffatom besitzen. Geeignete nukleophile Verbindungen sind beispielsweise Wasser, Alkohole und/oder

- 25
- Carbonsäuren. Bevorzugte Alkohole sind C₁- bis C₁₀-Alkanole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol (Isopropanol), 1-Butanol, 2-Butanol (sek.-Butanol), 2-Methyl-1-propanol (Isobutanol), 2-Methyl-2-propanol (tert.-Butanol), 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 30 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol), 2-Methyl-2-butanol (tert.-Amylalkohol), 1-Hexanol, 2-Hexanol, 4-Methyl-2-pentanol, 3,3-Dimethyl-2-butanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1,2-Ethylenglykol und 1,3-Propylenglykol. Bevorzugte Carbonsäuren sind C₂- bis C₂₀-Carbonsäuren, besonders bevorzugt
- 35
- C₂- bis C₁₀-Carbonsäuren, wie beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Methacrylsäure, insbesondere jene Carbonsäuren, welche als Carbonylierungsprodukt der ungesättigten Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasser entstehen.

- 40
- Beim Einsatz von Wasser als nukleophile Verbindung entstehen beim erfindungsgemäßen Verfahren Carbonsäuren, beim Einsatz von Alkoholen Carbonsäureester und beim Einsatz von Carbonsäuren (welche auch in-situ durch Einsatz von Wasser hergestellt worden sein können) Carbonsäureanhydride.

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

20

Besonders bevorzugt setzt man bei erfindungsgemäßen Verfahren als nukleophile Verbindung Wasser und/oder ein C₁- bis C₁₀-Alkanol ein.

5 Das molare Verhältnis zwischen der ungesättigten Verbindung und der nukleophilen Verbindung kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in einem sehr breiten Bereich variiert werden. Es beträgt im Allgemeinen 0,001 bis 1000 und bevorzugt 0,01 bis 1.

10 Als Carbonsäurederivate, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt hergestellt werden, seien Propionsäure, Propionsäureanhydrid, Propionsäuremethylester, Propionsäurebutylester und Methacrylsäuremethylester, insbesondere Propionsäure genannt.

15 Besonders bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer ein Polyethylenimine (I) ein, bei dem die Reste R Acylgruppen bedeuten, welche dem herzustellenden Carbonsäurederivat entsprechen. Bei der besonders bevorzugten Carbonylierung von Ethen wird somit vorzugsweise ein mit Propionsäure amidiertes Polyethylenimine (I) eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in überwiegend flüssiger Phase durchgeführt. Dabei ist das Katalysatorsystem im Allgemeinen weitestgehend homogen im Reaktionsgemisch solubilisiert. In der Regel fungieren die flüssigen Carbonylierungsprodukte, aber auch die nukleophilen Verbindungen und deren Gemische als Lösungsmittel. Es ist aber auch möglich, die Carbonylierung in einem bevorzugt inerten Lösungsmittel durchzuführen. Hierfür gut geeignet sind beispielsweise aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol oder Dekalin, oder polare, aprotische Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, N-Methyl-pyrrolidon, N-Methyl-piperidon, Dimethylsulfoxid, Glykolether (z.B. 1,2-Dimethoxyethan, Bis(2-methoxyethyl)-ether oder Bis(2-butoxyethyl)-ether), Dimethylformamid, Dimethylformanilid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Ketone (z.B. Aceton oder Diethylketon) oder deren Gemische. Bevorzugt ist die Durchführung des Verfahrens in einem Lösungsmittel, was dem Carbonylierungsprodukt entspricht, da hierdurch keine weitere Fremdkomponente in das System eingebracht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

21

In einer allgemeinen Ausführungsform wird das Katalysatorsystem beziehungsweise dessen Vorstufe durch Zufügen der Komponenten (a) Palladium-Quelle, (b) Phosphin, (c) im Reaktionsgemisch solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer und gegebenenfalls einer
5 Protonensäure in einem Lösungsmittel, in beliebiger Reihenfolge, hergestellt. Bevorzugt entspricht das Lösungsmittel dem gewünschten Carbonylierungsprodukt.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur diskontinuierlichen
10 Durchführung wird das Katalysatorsystem beziehungsweise dessen Vorstufe in einem geeigneten Reaktionsapparat (z.B. Autoklav) mit den Edukten ungesättigte Verbindung, nukleophile Verbindung und Kohlenmonoxid versetzt und das System unter Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur) belassen. Nach erfolgter Umsetzung wird abge-
15 kühlt, entspannt und der Reaktionsaustrag wie üblich aufgearbeitet, z.B. destillativ.

In einer allgemeinen Ausführungsform zur halbkontinuierlichen Durchführung wird das Katalysatorsystem beziehungsweise dessen
20 Vorstufe in einem geeigneten Reaktionsapparat (z.B. Autoklav) je nach Ausführungsform mit keiner, mit einer, zwei oder allen drei Eduktkomponente/n versetzt und das System auf Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) gebracht. Zur Einstellung des Druckes werden die gasförmigen Edukte Kohlenmonoxid und/oder die
25 ungesättigte Verbindung (sofern gasförmig) zugeführt. Anschließend werden im Laufe der Reaktion die benötigten Edukte kontinuierlich oder periodisch zugeführt. Nach erfolgter Umsetzung wird abgekühlt, entspannt und der Reaktionsaustrag wie üblich aufgearbeitet, z.B. destillativ.

30 In einer allgemeinen Ausführungsform zur kontinuierlichen Durchführung wird das Katalysatorsystem beziehungsweise dessen Vorstufe in einem geeigneten Reaktionsapparat (z.B. Autoklav) je nach Ausführungsform mit keiner, mit einer, zwei oder allen drei
35 Eduktkomponente/n versetzt und das System auf Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) gebracht. Zur Einstellung des Druckes werden die gasförmigen Edukte Kohlenmonoxid und/oder die ungesättigte Verbindung (sofern gasförmig) zugeführt. Anschließend werden die drei Edukte entsprechend ihrem Verbrauch kontinuierlich zugeführt und ein entsprechender Teil des Reaktionsgemisches kontinuierlich aus dem Reaktionsapparat zur Aufarbeitung ausgeschleust.

In einer bevorzugten Ausführungsform zur kontinuierlichen Herstellung von Propionsäure werden Palladium(II)-acetat, der bidentate Phosphinligand "dpa-3" und ein mit Propionsäure amidiertes Polyethylenimin-Polymer in Propionsäure gelöst und in einem geeigneten

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

22

gneten Reaktionsapparat, beispielsweise einer Blasensäule, auf die gewünschte Reaktionstemperatur und durch Zufuhr von Kohlenmonoxid auf den gewünschten Reaktionsdruck gebracht. Anschließend beginnt man mit der kontinuierlichen Zufuhr der drei Edukte

5 Ethen, Kohlenmonoxid und Wasser. Die gebildete Propionsäure kann nun beispielsweise durch Herausstreipen mit einem geeigneten Gasstrom (z.B. Ethen/Kohlenmonoxid-Gemisch) aus dem Reaktionsapparat kontinuierlich entfernt werden.

10 Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem besitzt eine hohe katalytische Aktivität und bezüglich einer Abscheidung von Palladium und Palladiumverbindungen eine hohe Stabilität. Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ermöglicht die Carbonylierung von olefinisch

15 oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung zu Carbonsäurederivaten unter milden Reaktionsbedingungen in hoher Ausbeute. Der Einsatz des stickstoffhaltigen Polymers ermöglicht zudem den entscheidenden Vorteil einer technisch einfachen Abtrennung des Carbonylierungs-

20 sprodukts vom Reaktionsgemisch.

Beispiele

Die in dieser Schrift verwendeten Größen sind, falls nicht anders

25 erwähnt, wie untenstehend definiert, wobei PS für Propionsäure und PSA für Propionsäureanhydrid steht.

Selektivität (PS):

30 $S(PS) = \frac{\text{produzierte PS [mol]}}{\text{produzierte PS [mol]} + \text{produziertes Ethan [mol]} + \text{produziertes Diethylketon [mol]} + \text{produzierter Propionaldehyd [mol]}}$

Raum/Zeit-Ausbeute(PS):

35 $RZA(PS) = \frac{\text{produzierte PS [g]}}{\{\text{Reaktionsvolumen [l]} \times \text{Zeit [h]}\}}$

Raum/Zeit-Ausbeute(PSA):

40 $RZA(PSA) = \frac{\text{produzierter PSA [g]}}{\{\text{Reaktionsvolumen [l]} \times \text{Zeit[h]}\}}$

Turn Over Frequency:

45 $TOF = \frac{\{\text{produzierte PS [mol]} + \text{produziertes PSA [mol]}\}}{\{\text{Palladium-Menge [mol]} \times \text{Zeit [h]}\}}$

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

23

Herstellung der Komponente A (amidiertes Polyethylenimin)

In einem Reaktionsgefäß wurden 500 g Polymin® WF (Bezugsquelle BASF Aktiengesellschaft) vorgelegt. Polymin® WF ist ein Polyethylenimin-Polymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von ca. 25.000 g/mol. 500 g entsprechen etwa 11,6 mol Ethylenimin-Einheiten. Etwa 75% der vorhandenen Stickstoffatome können prinzipiell mittels Carbonsäuren amidiert werden, bei den restlichen 25% handelt es sich um tertiäre Amingruppen.

10

Bei einer Temperatur von 130°C wurden binnen 2 Stunden unter einem schwachen Stickstoffstrom 646 g (8,72 mol) Propionsäure hinzugegotropft. Anschließend wurde die Temperatur auf 160°C erhöht und das Reaktionswasser abdestilliert, wobei etwa 34 g der zugesetzten Propionsäure (0,46 mol) mitgeschleppt wurden. Nach 4 Stunden wurde diese Menge an Propionsäure wieder hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 15 Stunden auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 964 g eines mit Propionsäure amidierten Polyethylenimins als gelb-roten Feststoff erhalten, was im Folgenden als "Polymin-PS" bezeichnet wird.

15

20

Herstellung der Komponente B (Diphosphinligand dpa-3)

Der Ausgangsstoff 1,3-Diphosphinopropan wurde nach R.W. Alder et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1998, Seite 1643 bis 1655 durch Umsetzung von 1,3-Dibrompropan mit Triethylphosphit zu 1,3-Bis(diethoxyphosphinyl)propan und anschließende Reduktion des isolierten Zwischenprodukts mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen.

30

Die Herstellung des Diphosphinligand 1,3-P,P'-Di(2-phospha-1,3,5,7-tetramethyl-6,9,10-trioxatri-cyclo[3.3.1.1{3.7}]decyl)propan, im Folgenden als "dpa-3" bezeichnet, erfolgte analog Beispiel 1 der WO 98/42717. Zu einer Lösung von 27,8 mmol 2,4-Pentandion in 20 mL 5M wässriger Chlorwasserstoffsäure wurden 4,63 mmol 1,3-Diphosphinopropan hinzugegeben und gerührt. Nach etwa einer Stunde begann die Ausfällung eines weißen Niederschlags. Nach weiteren 24 Stunden wurden die flüchtigen Bestandteile entfernt, das weiße Produkt mit Wasser (6-mal mit 20 mL) gewaschen, in 20 mL Dichlormethan gegeben und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Trocknung wurde das Trockenmittel abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf etwa 1 mL eingedunstet. Durch Zugabe von 10 mL wasserfreiem Pentan bildete sich erneut ein weißer Niederschlag an "dpa-3", welcher abgetrennt und von restlichem Lösungsmittel befreit wurde.

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

24

Versuchsdurchführung 1

Die Ausgangskomponenten des Katalysatorsystems (Palladium-Verbindung, Phosphin, gegebenenfalls solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer und gegebenenfalls ein Aktivator) wurden unter Argonatmosphäre in entgaster wässriger Propionsäure gelöst und unter Argonatmosphäre in einen Autoklaven überführt. Der Autoklav wurde verschlossen und mit einem Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch mit einem molaren Verhältnis von 1:1 ein Druck von 0,6 MPa abs eingestellt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt und durch Nachpressen mit dem Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch (molares Verhältnis 1:1) ein Druck von 1,1 MPa abs eingestellt. Der Druck wurde durch weiteres Nachpressen über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten.

Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der Autoklav entspannt und das Reaktionsgemisch unter Argonatmosphäre ausgetragen. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und der Gasphase wurde gaschromatographisch beziehungsweise naßchemisch bestimmt.

Beispiel 1 (Stabilität des Katalysatorsystems)

Eine Lösung aus 0,87 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 1,97 g Triphenylphosphin (PPh_3) und 3 g "Polymin-PS" (Komponente A) in 97 mL 98%-iger wässriger Propionsäure wurde unter Argonatmosphäre in einen Autoklaven überführt und 12 Tage bei 110°C unter 0,6 MPa abs Kohlenmonoxid-Atmosphäre gerührt. Zur Bestimmung des Palladium-Gehalts der Lösung wurden während des Versuchs Proben entnommen und mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) untersucht.

Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 1 dargestellt. Während des Versuchs wurde keine Abscheidung von Palladium beobachtet. In der Lösung konnten nach Versuchsende nach 288 Stunden noch 98% des eingesetzten Palladiums nachgewiesen werden.

Beispiel 2 (Carbonylierung von Ethen, erfindungsgemäß)

55 g der thermisch mit Kohlenmonoxid vorbehandelten Reaktionslösung aus Beispiel 1 wurden mit 4 g Wasser und 1,5 g Triphenylphosphin (PPh_3) versetzt, mit Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch beschickt und wie in Versuchsdurchführung 1 beschrieben behandelt. Die Reaktionstemperatur betrug 110°C. Propionsäure wurde mit einer Raum/Zeit-Ausbeute von 87 g/l.h und einer Selektivität von über 99% gebildet. Die berechnete TOF betrug 170 h^{-1} .

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

25

Beispiel 3 (Carbonylierung von Ethen, erfindungsgemäß)

- In einem Kontrollversuch mit einer frisch angesetzten, nicht mit Kohlenmonoxid vorbehandelten Reaktionslösung aus 0,17 g
- 5 Palladiumacetat, 1,97 g Triphenylphosphin (PPh_3) und 3 g "Polymin-PS" (Komponente A) in 97 mL 90%-iger wässriger Propionsäure wurde nach Umsetzung mit einem Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch bei 110°C und Bedingungen wie unter Versuchsdurchführung 1 beschrieben
- 10 Propionsäure mit einer Raum/Zeit-Ausbeute von 80 g/lh und einer Selektivität von über 99% gebildet. Die berechnete TOF betrug 145 h^{-1} .

- Ein Vergleich von Beispiel 2 mit 3 zeigt, daß das mit dem solubilisierten stickstoffhaltigen Polymer "Polymin-PS" stabilisierte
- 15 Katalysatorsystem selbst nach einer 12-tägigen Einwirkung einer reduzierend wirkenden Kohlenmonoxid-Atmosphäre bei erhöhter Temperatur und einer weiteren Zugabe an Triphenylphosphin eine etwa vergleichbar hohe Aktivität und Selektivität aufweist wie ein frisch hergestelltes, nicht mit Kohlenmonoxid vorbehandeltes
- 20 Katalysatorsystem.

Beispiel 4 (Stabilität des Katalysatorsystems)

- Eine Lösung aus 0,34 g Palladiumacetat und 3,81 g Triphenyl-
- 25 phosphin (PPh_3) in 200 mL 98%-iger wässriger Propionsäure wurde unter Argonatmosphäre in einen Autoklaven überführt und 8 Tage bei 110°C unter 0,6 MPa abs Kohlenmonoxid-Atmosphäre gerührt. Die Bestimmung des Palladium-Gehalts der Lösung erfolgte wie in Beispiel 1 über AAS.
- 30 Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 1 dargestellt. Nach einer Versuchsdauer von 120 Stunden wurde die Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet. In der Lösung konnten nach Versuchsende nach 192 Stunden nur noch etwa 60% des eingesetzten
- 35 Palladiums nachgewiesen werden.

- Beispiele 1 zeigt, daß in Gegenwart von "Polymin-PS" das Katalysatorsystem hervorragend stabilisiert ist, keine
- 40 Abscheidung von elementarem Palladium stattfindet und der Palladiumgehalt in der Lösung auch nach mehreren Tagen nahezu vollständig erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu wurde in Abwesenheit des solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers "Polymin-PS" bereits nach 5 Tagen eine Abscheidung von elementarem Palladium unter signifikanter Abnahme des Palladiumgehalts in der Lösung
- 45 beobachtet.

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

26

Beispiel 5 (Stabilität des Katalysatorsystems)

Die Ausgangsverbindung $[\text{Pd}(\text{dpa-3})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]_2$ des Katalysatorsystems wurde hergestellt durch sukzessive Umsetzung von
 5 Palladiumacetat mit "dpa-3" (Komponente B) und p-Toluolsulfonsäure (TsOH) in Acetonitril bei Raumtemperatur. Eine Lösung aus 0,8 g $[\text{Pd}(\text{dpa-3})(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]_2$ (0,8 mmol) und 2,1 g "Polymin-PS" (Komponente A) in 68 mL 98%-iger wässriger Propionsäure wurde
 10 bei 110°C unter 0,6 MPa abs Kohlenmonoxid-Atmosphäre gerührt. Die Bestimmung des Palladium-Gehalts der Lösung erfolgte wie in Beispiel 1 über AAS.

Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 2 dargestellt. Nach
 15 einer Versuchsdauer von 96 Stunden wurde die Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet. In der Lösung konnten nach Versuchsende nach 120 Stunden noch etwa 75% des eingesetzten Palladiums nachgewiesen werden.

20 Beispiel 6 (Stabilität des Katalysatorsystems)

Beispiel 6 wurde ohne Zusatz von "Polymin-PS", ansonsten jedoch unter identischen Versuchsbedingungen wie Beispiel 5 durchgeführt.

25

Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 2 dargestellt. Nach einer Versuchsdauer von 96 Stunden wurde die Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet. In der Lösung konnten nach Versuchsende nach 120 Stunden nur noch etwa 40% des eingesetzten
 30 Palladiums nachgewiesen werden.

Beispiel 7 (Stabilität des Katalysatorsystems)

Beispiel 7 wurde mit einem weiteren Zusatz von 0,67 g "dpa-3" (1,4 mmol, Komponente B), ansonsten jedoch unter identischen Versuchsbedingungen wie Beispiel 5 durchgeführt.

Während des Versuchs wurde keine Abscheidung von Palladium beobachtet. In der Lösung konnten nach Versuchsende nach 120 Stunden noch über 95% des eingesetzten Palladiums nachgewiesen werden.

Ein Vergleich zwischen den Beispielen 5 und 6 zeigt, daß die Gegenwart eines solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers ("Polymin-PS") die Stabilität des Katalysatorsystems deutlich erhöht und einer Abscheidung von elementarem Palladium entgegenwirkt.
 45 Eine Erhöhung des "dpa-3"/Palladium Verhältnisses von 1,0 in Bei-

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

27

spiel 5 auf 2,75 in Beispiel 7 führt in Gegenwart von "Polymin-PS" zu einem sehr stabilen Katalysatorsystem, bei dem selbst nach 5 Tagen keine Abscheidung von elementarem Palladium beobachtet werden konnte und über 95% des eingesetzten Palladiums in der Lösung wiedergefunden werden konnte.

Beispiel 8 (Carbonylierung von Ethen, erfindungsgemäß)

0,17 g Palladiumacetat, 1,97 g Triphenylphosphin (PPh_3) und 3 g "Polymin-PS" (Komponente A) wurden unter Argonatmosphäre in 95 mL entgaster 98%-iger wässriger Propionsäure gelöst. Der Anteil an "Polymin-PS" betrug 3 Gew.-%, der Anteil an Wasser 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten flüssigen Reaktionsansatz. Anschließend wurde mit Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch beschickt und wie in Versuchsdurchführung 1 beschrieben behandelt. Die Reaktionstemperatur betrug 130°C .

Der Gehalt an Wasser im Austrag betrug 0,0 Gew.-%, bezogen auf den gesamten flüssigen Reaktionsaustrag. Die RZA(PS) betrug 58 g/l.h, die RZA(PSA) 160 g/l.h. Dies entspricht einer TOF von 260 h^{-1} .

Beispiel 9 (Carbonylierung von Ethen, Vergleichsbeispiel)

Beispiel 9 wurde ohne Zusatz von "Polymin-PS", ansonsten jedoch unter identischen Versuchsbedingungen wie Beispiel 8 durchgeführt.

Der Gehalt an Wasser im Austrag betrug 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten flüssigen Reaktionsaustrag. Die RZA(PS) betrug 42 g/l.h, die RZA(PSA) 90 g/l.h. Dies entspricht einer TOF von 170 h^{-1} .

Beispiel 8 zeigt, daß durch die Gegenwart des solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers "Polymin-PS" eine signifikant höhere RZA an Propionsäure und Propionsäureanhydrid erreicht wird als in Beispiel 9 ohne Zusatz eines solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers.

Beispiel 10 (Carbonylierung von Ethen, erfindungsgemäß)

0,17 g Palladiumacetat, 1,97 g Triphenylphosphin (PPh_3), 3 g "Polymin-PS" (Komponente A) und 2,2 g Phosphorsäure als Aktivator wurden unter Argonatmosphäre in 93 mL entgaster 97,5%-iger wässriger Propionsäure gelöst. Der Anteil an "Polymin-PS" betrug 3 Gew.-%, der Anteil an Wasser 2 Gew.-% und der Anteil an Phosphorsäure 2,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten flüs-

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

28

sigen Reaktionsansatz. Anschließend wurde mit Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch beschickt und wie in Versuchsdurchführung 1 beschrieben behandelt. Die Reaktionstemperatur betrug 130°C.

- 5 Der Gehalt an Wasser im Austrag betrug 0,0 Gew.-%, bezogen auf den gesamten flüssigen Reaktionsaustrag. Die RZA(PSA) betrug 260 g/l.h. Da infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit zum Propionsäureanhydrid etwa 7,8% der eingesetzten Propionsäure zusätzlich verbraucht wurden, wurde die RZA(PS) nicht berechnet.
- 10 Die errechnete TOF betrug 410 h⁻¹.

Beispiel 11 (Carbonylierung von Ethen, Vergleichsbeispiel)

- Beispiel 11 wurde ohne Zusatz von "Polymn-PS", ansonsten jedoch
15 unter identischen Versuchsbedingungen wie Beispiel 10 durchgeführt.

- Der Gehalt an Wasser im Austrag betrug 0,1 Gew.-%, bezogen auf den gesamten flüssigen Reaktionsaustrag. Die RZA(PS) betrug
20 98 g/l.h. Die errechnete TOF betrug 170 h⁻¹.

- Beispiel 10 zeigt, daß durch die Gegenwart des solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers "Polymn-PS" und einer starken Säure als Aktivator eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit erzielt
25 wird, welche unter den eingestellten Reaktionsbedingungen zu einer Weiterreaktion der gebildeten und der bereits eingesetzten Propionsäure zum Propionsäureanhydrid führte. In Abwesenheit des solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers "Polymn-PS" (Beispiel 11) wurde eine deutlich niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit
30 erreicht.

- Die Beispiele 8 bis 11 zeigen, daß sowohl der Zusatz eines solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers als auch der Zusatz einer starken Säure als Aktivator einen entscheidenden Einfluß auf die
35 Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Wertprodukten haben. Die mit Abstand besten Ergebnisse wurden in Gegenwart beider Zusätze (solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer und starke Säure als Aktivator) erreicht.

- 40 Beispiel 12 (Carbonylierung von Ethen, Vergleichsbeispiel)

- 22 mg Palladiumacetat (0,1 mmol) und 57 mg "dpa-3" (0,12 mmol, Komponente B) wurden unter Argonatmosphäre in 100 ml entgaster 90%-iger wässriger Propionsäure gelöst. Anschließend wurde mit
45 Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch beschickt und wie in Versuchsdurchführung 1 beschrieben behandelt. Die Reaktionstemperatur betrug 100°C. Dabei entstand Propionsäure mit einer RZA(PS) von

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

29

110 g/lh und einer Selektivität von über 99%. Die errechnete TOF betrug 1600 h⁻¹.

Beispiel 13 (Carbonylierung von Ethen, erfindungsgemäß)

- 5 22 mg Palladiumacetat (0,1 mmol), 142 mg "dpa-3" (0,3 mmol, Komponente B) und 7,5 g "Polymin-PS" (Komponente A) wurden unter Argonatmosphäre in 87,5 mL entgaster 85%-iger wässriger Propionsäure gelöst. Anschließend wurde mit Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch beschickt und wie in Versuchsdurchführung 1 beschrieben behandelt. Die Reaktionstemperatur betrug 100°C. Dabei entstand Propionsäure mit einer RZA(PS) von 345 g/lh und einer Selektivität von über 99%. Die errechnete TOF betrug 4800 h⁻¹.

- 15 Beispiel 14 (Carbonylierung von Ethen, erfindungsgemäß)

Beispiel 14 wurde analog Beispiel 13 mit 22 mg Palladiumacetat (0,1 mmol), jedoch mit 57 mg "dpa-3" (0,12 mmol, Komponente B) und 3 g "Polymin-PS" (Komponente A) durchgeführt. Dabei entstand Propionsäure mit einer RZA(PS) von 340 g/lh und einer Selektivität von über 99%. Die errechnete TOF betrug 4800 h⁻¹.

- Die Beispiele 13 und 14 zeigen, daß in Gegenwart des bidentaten Phosphinliganden "dpa-3" und des solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers "Polymin-PS" eine sehr hohe Raum/Zeit-Ausbeute an Propionsäure von deutlich über 300 g/lh erhalten wird.

Beispiel 15 (Carbonylierung von Ethen, Vergleichsbeispiel)

- 30 2 g eines Suspensionskatalysators mit 5 Gew.-% Pd auf Aktivkohle und 57 mg "dpa-3" (0,12 mmol, Komponente B) wurden unter Argonatmosphäre in 100 mL entgaster 85%-iger wässriger Propionsäure gelöst. Anschließend wurde mit Kohlenmonoxid/Ethen-Gasgemisch beschickt und wie in Versuchsdurchführung 1 beschrieben behandelt. Die Reaktionstemperatur betrug 110°C. Dabei entstand Propionsäure mit einer RZA(PS) von nur 26 g/lh und einer Selektivität von 95%.

Beispiel 16 (Carbonylierung von Ethen, erfindungsgemäß)

- 40 Beispiel 16 wurde analog Beispiel 15 mit 2 g eines Suspensionskatalysators mit 5 Gew.-% Pd auf Aktivkohle und 57 mg "dpa-3" (0,12 mmol, Komponente B), jedoch zusätzlich mit 5 g "Polymin-PS" (Komponente A) durchgeführt. Dabei entstand Propionsäure mit einer RZA(PS) von 460 g/lh und einer Selektivität von über 99%.

45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

30

Beispiel 16 zeigt, daß die eingesetzte Palladium-Komponente auch auf einem heterogenen Träger fixiert sein kann. Ein Vergleich mit Beispiel 15 macht dabei den deutlichen Effekt des solubilisierten stickstoffhaltigen Polymers deutlich. In Gegenwart von "Polymin-PS" konnte in Beispiel 16 gegenüber Beispiel 15 eine um Faktor 18 höhere Raum/Zeit-Ausbeute an Propionsäure erhalten werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

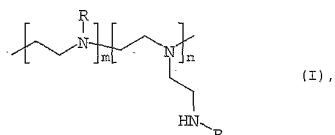
WO 02/26382

PCT/EP01/11052

31

Patentansprüche

1. Katalysatorsystem zur Carbonylierung von olefinisch oder
 5 acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und
 einer nukleophilen Verbindung, enthaltend
- (a) Palladium;
 (b) ein Phosphin; und
 10 (c) ein im Reaktionsgemisch solubilisierbares stickstoffhal-
 tiges Polymer, mit Ausnahme von Polyvinylpolymeren mit
 aromatischen stickstoffhaltigen Resten an der Polymer-
 kette.
- 15 2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, enthaltend als Polymer (c)
 ein Polyethylenimin.
3. Katalysatorsystem nach Anspruch 2, enthaltend als Poly-
 ethylenimin ein Polyethylenimin, welches Einheiten der allge-
 20 meinen Formel (I) oder verzweigter Isomere davon



- in der die Summe aus m+n mindestens 10 beträgt und R jeweils
 30 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-,
 Aryl-, Aralkyl-, Acyl-Reste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen
 oder Hydroxyalkyl (poly)oxyalkylen-Reste mit bis zu 500 Alky-
 lenoxy-Einheiten bedeuten, aufweist.
- 35 4. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, enthaltend ein Poly-
 ethylenimin (I), bei dem die Reste R gleiche oder verschie-
 dene Acylreste mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen bedeuten.
5. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, in dem das Po-
 40 lymer (c) in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf
 die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, vorhanden ist.
6. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als
 45 Phosphin ein mindestens bidentates Phosphin.

Zeichn.

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

32

7. Verfahren zur Carbonylierung von olefinisch oder acetylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und einer nukleophilen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Katalysatorsystem gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 einsetzt.
- 5
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung bei einer Temperatur von 50 bis 150°C und einem Druck von 0,1 bis 5 MPa abs durchführt.
- 10
9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinisch ungesättigte Verbindung Ethen einsetzt.
- 10
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als nukleophile Verbindung Wasser, eine C₂- bis C₁₀-Carbonsäure und/oder ein C₁- bis C₁₀-Alkanol einsetzt.
- 15
11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als solubilisierbares stickstoffhaltiges Polymer ein Polyethylenimin (I), bei dem die Reste R Acylgruppen bedeuten, welche dem herzustellenden Carbonsäurederivat entsprechen, verwendet.
- 20

25

30

35

40

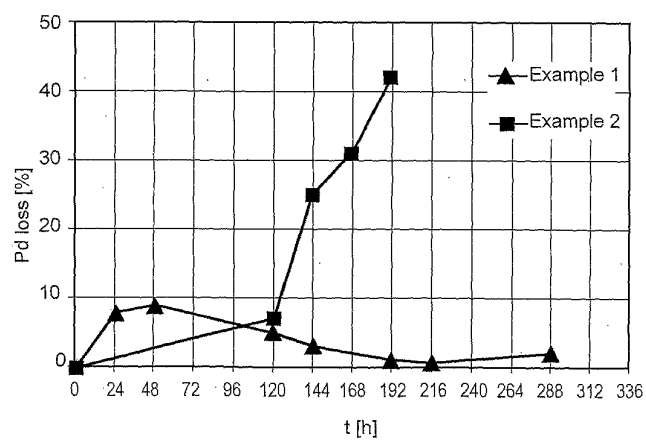
45

WO 02/26382

PCT/EP01/11052

1/2

FIG.1

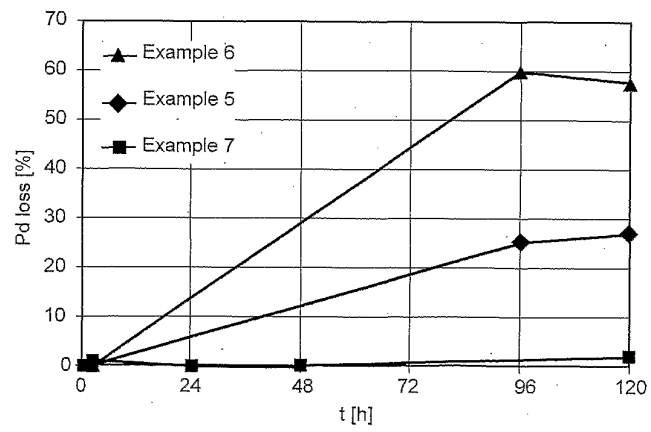


WO 02/26382

PCT/EP01/11052

2/2

FIG.2



【手続補正書】

【提出日】平成14年9月5日(2002.9.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための、

(a) パラジウム；

(b) ホスフィン；及び

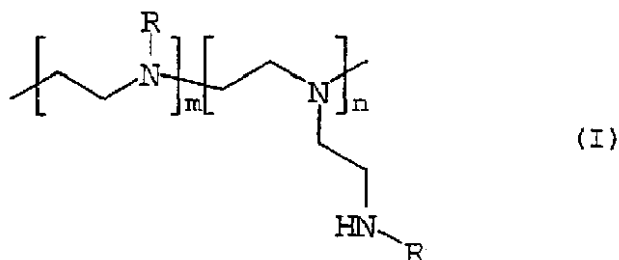
(c) ポリエチレンイミン

を含有する触媒系。

【請求項2】

ポリエチレンイミンとして、一般式(I)

【化1】



[式中、 $m+n$ からの合計は少なくとも10であり、かつRはそれぞれ互いに無関係に、水素、30個以下の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基、アシル基又は500個以下のアルキレンオキシ単位を有するヒドロキシアルキル(ポリ)オキシアルキレン基を意味する]の単位又はこれらからなる分枝鎖状の異性体を有するポリエチレンイミンを含有する、請求項1記載の触媒系。

【請求項3】

基Rが30個以下の炭素原子を有する同一又は異なるアシル基を意味する、ポリエチレンイミン(I)を含有する、請求項2記載の触媒系。

【請求項4】

ポリエチレンイミンが反応バッチの全質量に対して0.5～15質量%の量で存在する、請求項1から3までのいずれか1項記載の触媒系。

【請求項5】

ホスフィンとして少なくとも二座のホスフィンを含有する、請求項1から4までのいずれか1項記載の触媒系。

【請求項6】

又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための方法において、

(a) パラジウム；

(b) ホスフィン；及び

(c) 反応混合物中に均質に溶解された又は少なくともコロイド状に分散された窒素含有ポリマー(但し、ポリマー鎖に芳香族の窒素含有基を有するポリビニルポリマーは除く)を含有する触媒系を使用することを特徴とする又はアセチレン性不飽和の化合物を一酸化炭素及び求核性化合物でカルボニル化するための方法。

【請求項7】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の触媒系を使用する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

カルボニル化を $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度及び $0.1 \sim 5 \text{ MPa}$ (絶対) の圧力で実施する、請求項 6 又は 7 記載の方法。

【請求項 9】

オレフィン性不飽和化合物としてエテンを使用する、請求項 6 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

求核性化合物として、水、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ -カルボン酸及び／又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルカノールを使用する、請求項 6 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

窒素含有ポリマーとして、基 R が製造されるべきカルボン酸誘導体に相当するアシル基を意味するポリエチレンイミン (I) を使用する、請求項 6 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/11052
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B0131/16 C07C51/14 C07C67/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 008 407 A (HEYL CHEM PHARM) 5 March 1980 (1980-03-05) page 1, line 17 - line 21 page 2, line 8 -page 3, line 3 page 4, line 1 -page 5, line 2 examples 10,11	1-3,5
P,X	WO 01 10551 A (EASTHAM GRAHAM RONALD ;INEOS ACRYLICS UK LTD (GB); JOHNSON DAVID W) 15 February 2001 (2001-02-15) the whole document	1-3,5-11
A	EP 0 441 446 A (SHELL INT RESEARCH) 14 August 1991 (1991-08-14) cited in the application the whole document	1,5-10
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C.		☒ Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
22 January 2002		29/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zuurdeeg, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Appl. No. PCT/EP 01/11052
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 127 506 A (GRAY HARRY B ET AL) 28 November 1978 (1978-11-28) cited in the application the whole document -----	1-3, 5-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No.

PCT/EP 01/11052

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0008407	A	05-03-1980	DE 2835943 A1
			DE 2918942 A1
			AT 5127 T
			CA 1128933 A1
			DE 2966350 D1
			EP 0008407 A1
			FR 2433369 A1
			JP 1499960 C
			JP 55047147 A
			JP 63048586 B
WO 0110551	A	15-02-2001	AU 6304500 A
			WO 0110551 A1
EP 0441446	A	14-08-1991	CA 2034970 A1
			DE 69101850 D1
			DE 69101850 T2
			EP 0441446 A1
			ES 2054428 T3
			JP 3204514 B2
			JP 4215852 A
			US 5124300 A
			US 5166411 A
US 4127506	A	28-11-1978	DE 2633959 A1
			GB 1517662 A
			JP 52111487 A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/11052
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B01J31/16 C07C51/14 C07C67/38		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C B01J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 008 407 A (HEYL CHEM PHARM) 5. März 1980 (1980-03-05) Seite 1, Zeile 17 - Zeile 21 Seite 2, Zeile 8 - Seite 3, Zeile 3 Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 2 Beispiele 10,11	1-3,5
P,X	WO 01 10551 A (EASTHAM GRAHAM RONALD ; DNEOS ACRYLICS UK LTD (GB); JOHNSON DAVID W) 15. Februar 2001 (2001-02-15) das ganze Dokument	1-3,5-11
A	EP 0 441 446 A (SHELL INT RESEARCH) 14. August 1991 (1991-08-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,5-10
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
☒ Stiche Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen in Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungstätiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungstätiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlussdatum des internationalen Recherchenberichts
22. Januar 2002		29/01/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5819 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3240, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zuurdeeg, B

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internat. Aktenzeichen PCT/EP 01/11052
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 127 506 A (GRAY HARRY B ET AL) 28. November 1978 (1978-11-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-3,5-11

Formblatt PCT/BA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
 Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internat. ... des Abdruckzeichens
 PCT/EP 01/11052

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0008407	A	05-03-1980	DE 2835943 A1
			DE 2918942 A1
			AT 5127 T
			CA 1128933 A1
			DE 2966350 D1
			EP 0008407 A1
			FR 2433369 A1
			JP 1499960 C
			JP 55047147 A
			JP 63048586 B
			US 4419490 A
WO 0110551	A	15-02-2001	AU 6304500 A
			WO 0110551 A1
EP 0441446	A	14-08-1991	CA 2034970 A1
			DE 69101850 D1
			DE 69101850 T2
			EP 0441446 A1
			ES 2054428 T3
			JP 3204514 B2
			JP 4215852 A
			US 5124300 A
			US 5166411 A
			ZA 9100832 A
US 4127506	A	28-11-1978	DE 2633959 A1
			GB 1517662 A
			JP 52111487 A

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 マルティン シェーフアー

ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット カスターニエンヴェーク 1 8

(72)発明者 ミヒャエル スラニー

ドイツ連邦共和国 キルヒハイム レーマーシュトラッセ 1 2

(72)発明者 エドガー ツェラー

ドイツ連邦共和国 マンハイム ゴッティエンシュトラッセ 1 0

(72)発明者 ミヒャエル レーパー

ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム ペガウアー シュトラッセ 1 0

(72)発明者 ミヒャエル シュルツ

ドイツ連邦共和国 ヴォルムス アム キルシュベルク 3 4

(72)発明者 ギュンター グリム

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ギーゼルヘアプラッツ 7 1

Fターム(参考) 4G069 AA06 AA08 BA22A BA22B BA27A BA27B BC72A BC72B BE26A BE26B

CB72 DA02

4H006 AA02 AC46 BA25 BA32 BA48 BA51 BA53 BB17 BB61 BC10

BC11 BE40 BE60 BS10

4H039 CA65 CL00