



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1014966A3
NUMERO DE DEPOT : 2002/0089
Classif. Internat. : C07C C07F
Date de délivrance le : 06 Juillet 2004

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Février 2002 à 14H30 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BASF Aktiengesellschaft
D-67056 LUDWIGSHAFEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : QUINTELIER Claude, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5,
- B 1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE D'HYDROFORMYLATION DE COMPOSES ETHYLENIQUEMENT INSATURES ET CATALYSEURS UTILISES A CET EFFET.


INVENTEUR(S) : Ahlers Wolfgang, Brauereistr. 3, D-67549 Worms (DE); Vogt Dieter, P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (NL); Paciello Rocco, Seebacherstr. 70, D-67098 Bad Dürkheim (DE); van der Vlugt Jarl Ivar, P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (NL)

PRIORITE(S) 13.02.01 DE DEA10106481

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 06 Juillet 2004
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER


L. WUYTS
CONSEILLER

**"Procédé d'hydroformylation de composés éthyléniquement
insaturés et catalyseurs utilisés à cet effet"**

La présente invention est relative à un procédé
d'hydroformylation de composés éthyléniquement insaturés, dans lequel
5 le catalyseur d'hydroformylation utilisé comprend au moins un complexe
d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un composé
contenant du phosphore comme ligand, ce composé dans chaque cas
comprenant deux groupes contenant des atomes de P et liés à un
squelette moléculaire contenant du bisphénol A. L'invention est de plus
10 relative à des nouveaux composés de ce type et à des catalyseurs
comprenant au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII
avec au moins un tel composé comme ligand.

L'hydroformylation ou le procédé oxo est un procédé
industriel important et est utilisé pour la préparation d'aldéhydes à partir
15 d'oléfines, de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Ces aldéhydes
peuvent, en fonction des nécessités, être hydrogénés au moyen
d'hydrogène dans le même procédé pour produire les oxalcools
correspondants. La réaction en tant que telle est fortement exothermique
et d'une manière générale se développe sous une pression
20 superatmosphérique et à des températures élevées en présence de
catalyseurs. Les catalyseurs utilisés sont des composés ou complexes de
Co, Rh, Ir, Ru, Pd ou Pt qui peuvent être modifiés avec des ligands
contenant du N ou P pour influencer l'activité et/ou la sélectivité. Dû à
l'éventuelle addition de CO à chacun des deux atomes de carbone d'une
25 double liaison, la réaction d'hydroformylation conduit à la formation
de mélanges d'aldéhydes isomères. De plus, il est possible que se

produise une isomérisation des doubles liaisons, c'est-à-dire un déplacement des doubles liaisons internes vers une position terminale et vice versa.

Dû à l'importance industrielle de plus en plus grande des α -aldéhydes, une optimisation des catalyseurs d'hydroformylation de manière à atteindre une activité d'hydroformylation très élevée combinée à une très faible tendance à former des groupes aldéhyde qui ne sont pas en position α , est désirable. De plus, il est nécessaire de prévoir des catalyseurs d'hydroformylation qui conduisent à de bons rendements en α -aldéhydes, en particulier en n-aldéhyde, même lorsque l'on utilise des oléfines linéaires internes comme matières de départ. Ici, le catalyseur doit permettre l'établissement d'un équilibre entre les isomères de doubles liaisons internes et terminales et également catalyser très sélectivement l'hydroformylation des oléfines terminales.

L'utilisation de ligands contenant du phosphore pour stabiliser et/ou activer le métal de catalyseur dans une hydroformylation à faible pression catalysée par rhodium est connue. Des ligands contenant du phosphore appropriés sont, par exemple, les phosphines, les phosphinites, les phosphonites, les phosphites, les phosphoramidites, les phospholes et les phosphabenzènes. Les ligands les plus largement utilisés actuellement sont les triarylphosphones, par exemple la triphénylphosphine et la triphénylphosphine sulfonée, puisque celles-ci ont une stabilité suffisante sous les conditions de réaction. Toutefois, ces ligands présentent l'inconvénient que des excès très élevés de ligands sont d'une manière générale nécessaires pour atteindre des rendements satisfaisants, en particulier en aldéhydes linéaires.

Dans Eur. J. Inorg. Chem. 2001, 247-255, C.G. Arena et coll. décrivent des métallamacrocycles de complexes de Pd, Pt et Cu des ligands $[\{p-(\text{Ph}_2\text{PO})\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{CMe}_2]$, $[\{2-\text{Ph}_2\text{PO}-3,5-(\text{Me}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_2\}_2\text{S}]$ et

[{p-[(C₁₀H₆O)₂PO]C₆H₄}₂CMe₂]. L'utilisation en hydroformylation n'est pas décrite.

Dans Angew. Chem. Int. Ed. 39, 1639 (2000), D. Selent et coll. décrivent l'hydroformylation isomérisante d'oléfines internes en présence de catalyseurs au rhodium dans lesquels on utilise des bisphénylmonophosphonites oxyfonctionnalisées comme ligands. Un inconvénient de ces catalyseurs est leur faible n-sélectivité. C'est ainsi que l'hydroformylation de n-octène isomères a donné du n-nonanal dans un rendement de pas plus de 47,9 %.

La demande de brevet WO-A-98/43935 décrit l'utilisation de ligands de chélation dans des catalyseurs pour hydroformylation.

Dans Organometallics 1995, 14, pages 3081-3089, M. Kranenburg et coll. décrivent des phosphines de chélation comme le bis(2-(diphénylphosphino)phényl) éther et des phosphines comportant un squelette de xanthène et leur utilisation pour une hydroformylation catalysée au rhodium régiosélective. Un inconvénient de ces phosphines de chélation est qu'elles ne sont pas appropriées pour l'hydroformylation isomérisante d'oléfines internes avec une α - ou n-sélectivité élevée.

Dans Organometallics 1999, 18, pages 4765-4777, van der Veen et coll. décrivent l'utilisation de diphosphines phosphacycliques comportant un squelette de xanthène comme ligands pour une hydroformylation catalysée au rhodium. Un inconvénient de ces catalyseurs est leur très faible activité qui rend leur utilisation dans les procédés industriels non praticable.

La demande de brevet WO 95/30680 décrit des ligands de phosphine bidentés dans lesquels les atomes de phosphore sont pontés par des systèmes cycliques ortho-condensés comprenant deux groupes aryle et décrit également l'utilisation de ces ligands dans des catalyseurs pour l'hydroformylation. Un inconvénient de ces catalyseurs est qu'ils ne conviennent pas pour l'hydroformylation isomérisante d'oléfines internes avec une bonne α - ou n- sélectivité.

La demande de brevet EP-A-0982314 décrit des ligands de phosphine carbocycliques ou hétérocycliques bidentés et un procédé de préparation d'aldéhydes linéaires par hydroformylation d'oléfines internes utilisant ces ligands. Un inconvénient de ces ligands est leur très faible
5 activité qui rend leur utilisation dans les procédés industriels impraticable.

La demande de brevet DE-A-19827232 décrit des catalyseurs à base de ligands de phosphinite monodentés, bidentés et polydentés dans lesquels l'atome de phosphore et l'atome d'oxygène du groupe phosphinite font partie d'un hétérocycle de 5 à 8 chaînons et
10 décrit également leur utilisation pour l'hydroformylation et l'hydrocyanatation. Les ligands bidentés peuvent, entre autres, comporter un squelette de xanthène. L'inconvénient de ces ligands est que l' α - ou la n-sélectivité dans l'hydroformylation isomérisante d'oléfines internes doit être améliorée.

15 Les brevets US-4.694.109, US-4.755.624, US-4.851.581 et US-4.904.808 décrivent des ligands de chélation pour hydroformylation qui comportent un squelette à base de deux groupes aryle liés directement l'un à l'autre via une simple liaison.

Le brevet US-5.332.846 décrit des biphosphines dans
20 lesquelles deux groupes phosphine sont liés via des groupes méthylène substitués ou non substitués à un squelette moléculaire comprenant deux groupes arylène reliés par une simple liaison. Celles-ci sont utilisables comme liants pour des catalyseurs d'hydroformylation.

La demande de brevet allemand non publiée P 100 05 794.2
25 décrit des composés de phosphore, d'arsenic et d'antimoine à base de squelettes de bicyclo[2.2.n] diaryl-condensés et leur utilisation comme ligands pour des catalyseurs d'hydroformylation.

La demande de brevet allemand non publiée P 100 46 026.7
30 décrit un procédé d'hydroformylation dans lequel le catalyseur utilisé comprend au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un composé contenant du phosphore, de l'arsenic ou de

l'antimoine comportant un squelette moléculaire du type xanthène comme ligand.

Les demandes de brevet allemand non publiées 100 23 471.2 et 101 01 939.4 décrivent un procédé d'hydroformylation dans lequel le catalyseur d'hydroformylation utilisé est un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un ligand comprenant deux groupes triaryle, dans lequel chacun des groupes triaryle comprend un radical contenant du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine et un radical aryle de chacun des deux groupes triaryle est lié par une simple liaison à un groupe de pontage carbocyclique ou hétérocyclique de 3 à 8 chaînons non aromatique.

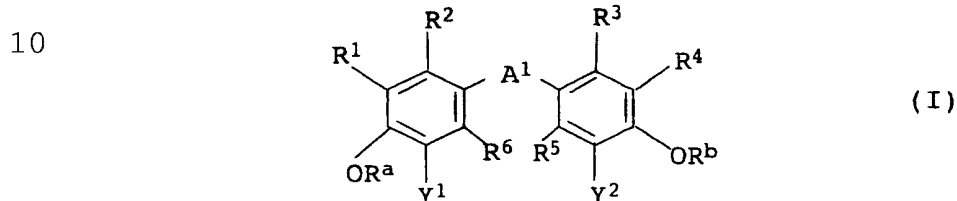
Aucun des documents susmentionnés ne décrit des composés contenant du phosphore comportant un squelette provenant du bisphénol A et leur utilisation comme ligands dans des catalyseurs d'hydroformylation.

Un but de la présente invention est de prévoir un procédé amélioré pour l'hydroformylation de composés qui contiennent au moins une double liaison éthyléniquement insaturée. Dans l'hydroformylation d' α -oléfines, celle-ci doit atteindre avantageusement une proportion très élevée d' α -aldéhydes ou d' α -alcools (α -sélectivité). En particulier, le procédé doit être utilisable pour l'hydroformylation d'oléfines linéaires internes avec une régiosélectivité élevée pour les produits aldéhydiques terminaux. Un autre but de l'invention est de prévoir des nouveaux composés et des nouveaux catalyseurs qui comprennent au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec un tel composé comme ligand.

On a constaté que ce but est atteint par un procédé d'hydroformylation dans lequel le catalyseur d'hydroformylation utilisé comprend au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un composé contenant du phosphore comme ligand. Ce composé contient au moins deux groupes contenant un atome de P et

chacun des deux groupes est lié à un noyau phényle différent d'un squelette moléculaire provenant de bisphénol A.

La présente invention prévoit par conséquent un procédé d'hydroformylation de composés contenant au moins une double liaison éthyléniquement insaturée par la réaction avec du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydroformylation comprenant au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un ligand choisi parmi les composés de la formule I :



dans laquelle :

- 15 A^1 est O, S, NR^c , SiR^dR^e ou CR^fR^g , où R^c , R^d , R^e , R^f et R^g représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, où R^f et R^g ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés peuvent également former un carbocycle ou hétérocycle de 3 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle et/ou hétéryle,
- 20 Y^1 et Y^2 sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux contenant au moins un atome de phosphore,
- 25 R^a et R^b sont, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle ou $(CHR^iCH_2O)_xR^h$, où R^h est de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle, R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle et x est un nombre entier de 1 à 120, et
- 30 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle,

aryle, hétéaryle, COOR^h , COO^-M^+ , SO_2R^h , $(\text{SO}_3)^-\text{M}^+$, NE^1E^2 ,
 $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^{3+}\text{X}^-$, alkylène- $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^{3+}\text{X}^-$, OR^h , SR^h , $(\text{CHR}^i\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}^h$,
 $(\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^h$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^h$, halogène, trifluorométhyle, nitro,
acyle ou cyano,

5 où

R^h , E^1 , E^2 et E^3 sont des radicaux identiques ou différents choisis
parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle,

R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle,

M^+ est un cation,

10 X^- est un anion, et

x est un nombre entier de 1 à 120, ou bien

R^1 et R^2 et/ou R^3 et R^4 en même temps que les atomes de carbone
adjacents du noyau benzénique auxquels ils sont liés forment un
système cyclique condensé comprenant 1, 2 ou 3 autres cycles.

15 Dans le cadre de la présente invention, le terme "alkyle"
englobe à la fois les groupes alkyle à chaîne droite et ramifiée. Les
groupes alkyle sont avantagement des groupes alkyle en C_1 - C_8 à
chaîne droite ou ramifiés, plus avantagement des groupes alkyle en
 C_1 - C_6 et le plus avantagement des groupes alkyle en C_1 - C_4 . Des
20 exemples de groupes alkyle sont, en particulier le méthyle, l'éthyle, le
propyle, l'isopropyle, le n-butyle, le 2-butyle, le sec-butyle, le tert-butyle, le
n-pentyle, le 2-pentyle, le 2-méthylbutyle, le 3-méthylbutyle, le 1,2-
diméthylpropyle, le 1,1-diméthylpropyle, le 2,2-diméthylpropyle, le 1-
éthylpropyle, le n-hexyle, le 2-hexyle, le 2-méthylpentyle, le 3-
25 méthylpentyle, le 4-méthylpentyle, le 1,2-diméthylbutyle, le 1,3-
diméthylbutyle, le 2,3-diméthylbutyle, le 1,1-diméthylbutyle, le 2,2-
diméthylbutyle, le 3,3-diméthylbutyle, le 1,1,2-triméthylpropyle, le 1,2,2-
triméthylpropyle, le 1-éthylbutyle, le 2-éthylbutyle, le 1-éthyl-2-
méthylpropyle, le n-heptyle, le 2-heptyle, le 3-heptyle, le 2-éthylpentyle, le
30 1-propylbutyle, l'octyle.

Le terme alkyle englobe également les groupes alkyle substitués. Les groupes alkyle substitués comportent avantageusement 1, 2, 3, 4 ou 5, en particulier 1, 2 ou 3 substituants, avantageusement choisis parmi les groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle, halogène, $NE^1E^2E^3$, R^1 , $(NE^1E^2E^3)^+$, carboxyle, carboxylate, $-SO^3H$ et sulfonate.

Le terme cycloalkyle englobe les groupes cycloalkyle non substitués et substitués. Un groupe cycloalkyle est avantageusement un groupe cycloalkyle en C_4-C_8 et en particulier un groupe cycloalkyle en C_5-C_7 , tel que le cyclopentyle, le cyclohexyle ou le cycloheptyle.

Si le groupe cycloalkyle est substitué, il comporte avantageusement 1, 2, 3, 4 ou 5, en particulier 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy et halogène.

Le groupe hétérocycloalkyle est avantageusement un groupe pyrrolidinyle, tétrahydrofurannyle, pyrazolidinyle, imidazolidinyle, pipéridinyle, pipérazinyle ou morpholinyle.

Le groupe aryle est avantageusement un groupe phényle, tolyle, xilyle, mésityle, naphtyle, anthracényle, phénanthrényle ou naphtacényle, en particulier un groupe phényle ou naphtyle.

Les radicaux aryle substitués comportent avantageusement 1, 2, 3, 4 ou 5, en particulier 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, carboxyle, carboxylate, trifluorométhyle, $-SO_3H$, sulfonate, NE^1E^2 , alkylène- NE^1E^2 , nitro, cyano et halogène.

Le groupe hétéryle est avantageusement un groupe pyrrolyle, pyrazolyle, imidazolyle, indolyle, carbazolyle, pyridyle, quinoléinyle, acridinyle, pyradizinyle, pyrimidinyle et pyrazinyle.

Les radicaux hétéryle substitués comportent avantageusement 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, $-SO^3H$, sulfonate, NE^1E^2 , alkylène- NE^1E^2 , trifluorométhyle et halogène.

Ce qui a été dit ci-dessus concernant les radicaux alkyle, cycloalkyle et aryle s'applique d'une manière analogue aux radicaux alcoxy, cycloalkyloxy et aryloxy.

Les radicaux NE^1E^2 , NE^4E^5 et NE^7E^8 représentent chacun
5 avantageusement un groupe N,N-diméthylamino, N,N-diéthylamino, N,N-dipropylamino, N,N-diisopropylamino, N,N-di-n-butylamino, N,N-di-t-butylamino, N,N-dicyclohexylamino ou N,N-diphénylamino.

L'halogène est avantageusement du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode, plus avantageusement du fluor, du chlore ou du
10 brome.

Dans le cadre de la présente invention, le carboxylate et le sulfonate sont avantageusement des dérivés respectivement d'une fonction acide carboxylique et d'une fonction acide sulfonique, en particulier un carboxylate ou sulfonate de métal, une fonction ester
15 carboxylique ou ester sulfonique ou une fonction carboxamide ou sulfonamide, en particulier avantageusement une fonction ester. Ces fonctions comprennent, par exemple, les esters d'alcanols en C₁-C₄ comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le sec-butanol et le tert-butanol.

20 M^+ est un équivalent de cation, c'est-à-dire un cation monovalent ou la partie d'un cation polyvalent correspondant à une simple charge positive. M^+ est avantageusement un cation tel que Li^+ , Na^+ , K^+ ou NH_4^+ .

X^- est un équivalent d'anion, c'est-à-dire un anion
25 monovalent ou la partie d'un anion polyvalent correspondant à une simple charge négative. X^- est avantageusement un anion tel que F^- , Cl^- ou Br^- .

x et y sont chacun avantageusement un nombre entier de 2 à 100.

30 Y^1 et Y^2 sont avantageusement choisis indépendamment parmi les radicaux phosphine, phosphinite, phosphonite et phosphite.

Préférence est donné à Y^1 et Y^2 représentant chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical de la formule PR^7R^8 , OPR^7R^8 , $P(OR^7)R^8$, $P(OR^7(OR^8))$, $OP(OR^7)R^8$ ou $OP(OR^7)(OR^8)$, où

R^7 et R^8 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un
 5 groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, qui
 peut chacun comporter 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les
 groupes alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle,
 $COOR^k$, COO^-M^+ , SO_3R^k , $(SO_3)^-M^+$, NE^4E^5 , alkylène- NE^4E^5 ,
 $NE^4E^5E^{6+}X^-$, alkylène- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^k , SR^k , $(CHR^iCH_2O)_yR^k$,
 10 $(CH_2N(E^4))_yR^k$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^k$, halogène, trifluorométhyle, nitro,
 acyle et cyano,

où

R^k , E^4 , E^5 et E^6 sont des radicaux identiques ou différents choisis
 parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle,

15 R^1 est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle,

M^+ est un cation,

X^- est un anion, et

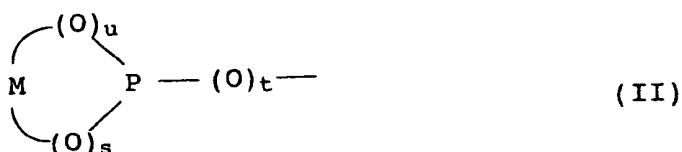
y est un nombre entier de 1 à 120, ou bien

20 R^7 et R^8 en même temps que l'atome de phosphore et le ou les
 éventuels atomes d'oxygène auxquels ils sont liés forment un
 hétérocycle de 5 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2
 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, où les
 hétérocycles et éventuels groupes condensés présents peuvent
 chacun, indépendamment l'un de l'autre, comporter 1, 2, 3 ou 4
 25 substituants choisis parmi les groupes alkyle, cycloalkyle,
 hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle, $COOR^k$, COO^-M^+ , SO_3R^k , $SO_3^-M^+$,
 NE^4E^5 , alkylène- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, alkylène- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^k ,
 SR^k , $(CHR^1CH_2O)_yR^k$, $(CH_2N(E^4))_yR^k$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^k$, halogène,
 trifluorométhyle, nitro, acyle et cyano, où R^k , R^1 , E^4 , E^5 , E^6 , M^+ , X^- et
 30 y sont tels que définis ci-dessus.

Suivant une forme de réalisation avantageuse, un des radicaux Y^1 et Y^2 dans la formule I ou bien les deux radicaux Y^1 et Y^2 sont choisis parmi les radicaux des formules PR^7R^8 , OPR^7R^8 , $P(OR^7)R^8$, $P(OR^7)(OR^8)$, $OP(OR^7)R^8$ et $OP(OR^7)(OR^8)$, dans lesquels R^7 et R^8 en même temps que l'atome de phosphore et l'éventuel ou les éventuels atomes d'oxygène auxquels ils sont liés peuvent former un hétérocycle de 5 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle et/ou hétéryle, où l'hétérocycle et/ou les groupes condensés peuvent chacun comporter, indépendamment l'un de l'autre, 1, 2, 3 ou 4 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, halogène, nitro, cyano, carboxyle, SO_3H , sulfonate, NE^3E^4 , alkylène- NE^3E^4 et carboxylate.

Les radicaux Y^1 et Y^2 sont avantageusement choisis parmi les radicaux de la formule II :

15



20 dans laquelle :

s , t et u représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, 0 ou 1,

M en même temps que l'atome de phosphore et l'éventuel ou les éventuels atomes d'oxygène auxquels il est lié forme un hétérocycle de 5 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, et/ou hétéryle, où les groupes condensés peuvent comporter chacun, indépendamment l'un de l'autre, 1, 2, 3 ou 4 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, halogène, SO_3H , sulfonate, NE^3E^4 , alkylène- NE^3E^4 , nitro, cyano, carboxyle et carboxylate, et/ou M peut comporter 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, cycloalkyle substitués ou non substitués et aryle substitués ou non

30

substitués, et/ou M peut être interrompu par 1, 2 ou 3 hétéroatomes substitués ou non substitués.

Le radical M est avantageusement un pont d'alkylène en C₂-C₆ qui est condensé à un ou deux groupes aryle et/ou peut comporter
5 un substituant choisi parmi les groupes alkyle, cycloalkyle substitués ou non substitués et aryle substitués ou non substitués et/ou peut être interrompu par un hétéroatome substitué ou non substitué.

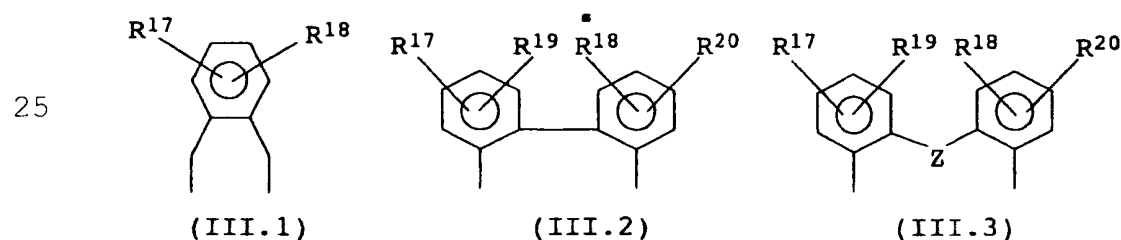
Les groupes aryle condensés sur les radicaux M sont avantageusement du benzène ou du naphthalène. Les noyaux de benzène
10 condensés sont avantageusement non substitués ou comportent 1, 2 ou 3, en particulier 1 ou 2 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, halogène, SO₃H, sulfonate, NE³E⁴, alkylène-NE³E⁴, trifluorométhyle, nitro, carboxyle, alcoxycarbonyle, acyle et cyano. Les naphthalènes condensés sont avantageusement non substitués ou
15 comportent 1, 2 ou 3, en particulier 1 ou 2 des substituants susmentionnés pour les noyaux de benzène condensés dans le cycle qui n'est pas condensé et/ou dans le cycle condensé. Dans le cas des substituants sur les groupes aryle condensés, le groupe alkyle est avantageusement un groupe alkyle en C₁-C₄, en particulier du méthyle,
20 de l'isopropyle et du tert-butyle. Le groupe alcoxy est avantageusement un groupe alcoxy en C₁-C₄, en particulier du méthoxy. Le groupe alcoxycarbonyle est avantageusement un groupe alcoxycarbonyle en C₁-C₄. L'halogène est en particulier avantageusement du fluor ou du chlore.

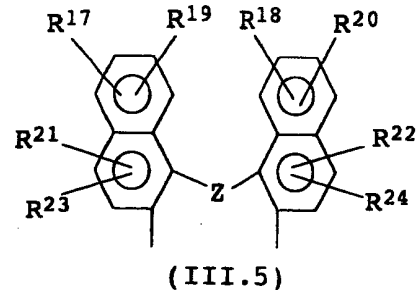
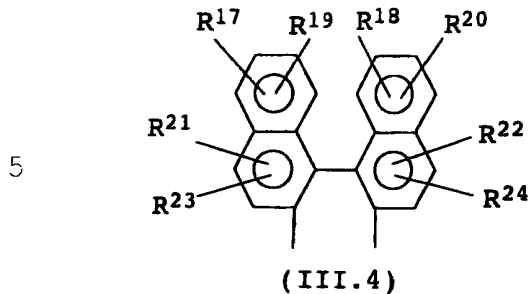
25 Si le pont d'alkyle en C₂-C₆ du radical M est interrompu par 1, 2 ou 3 hétéroatomes substitués ou non substitués, ceux-ci sont avantageusement choisis parmi O, S et NR^m, où R^m est un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle. Le pont d'alkylène en C₂-C₆ du radical M est avantageusement interrompu par un hétéroatome substitué ou non
30 substitué.

Si le pont d'alkylène en C₂-C₆ du radical M est substitué, il comporte avantageusement 1, 2 ou 3, en particulier un ou des substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle, le substituant aryle pouvant comporter 1, 2 ou 3 des substituants mentionnés pour le groupe aryle. Le pont d'alkylène M comporte
 5 avantageusement un substituant choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, isopropyle, phényle, p-(alkyl en C₁-C₄)phényle, avantageusement p-méthylphényle, p-(alcoxy en C₁-C₄)phényle, avantageusement p-méthoxyphényle, p-halophényle, avantageusement p-chlorophényle et p-trifluorométhylphényle.
 10

Le radical M est avantageusement un pont d'alkylène en C₃-C₆ qui est soudé et/ou substitué et/ou interrompu par des hétéroatomes substitués ou non substitués comme décrit ci-dessus. En particulier, le radical M est un pont d'alkylène en C₃-C₆ qui est soudé à
 15 une ou deux unités de benzène et/ou naphthalène qui peuvent comporter 1, 2 ou 3, en particulier 1 ou 2 des substituants susmentionnés.

Plus avantageusement, le radical M (c'est-à-dire R⁷ et R⁸ ensemble) en même temps que l'atome de phosphore et le ou les atomes d'oxygène auxquels il est lié forme un hétérocycle de 5 à 8 chaînons et M (R⁷ et R⁸ ensemble) est un radical choisi parmi les radicaux des formules
 20 III.1 à III.5 :





dans lesquelles :

- 10 Z est O, S ou NR^m , où
 R^m est un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle,
 ou bien Z est un pont d'alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_3$ qui peut contenir une double
 liaison et/ou comporter un substituant alkyle, cycloalkyle ou aryle, le
 substituant aryle pouvant à son tour comporter 1, 2 ou 3 des
 15 substituants mentionnés pour le groupe aryle,
 ou bien Z est un pont d'alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_3$ qui est interrompu par O, S ou
 NR^m , et
 R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} et R^{24} sont choisis indépendamment
 20 parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle, aryle, alcoxy,
 cycloalcoxy, aryloxy, acyle, halogène, SO_3H , sulfonate, NE^3E^4 ,
 alkylène- NE^3E^4 , trifluorométhyle, nitro, alcoxycarbonyle, carboxyle et
 cyano,
 où E^3 et E^4 peuvent être identiques ou différents et représentent
 chacun un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle.

25 Suivant une autre forme de réalisation avantageuse, un des
 radicaux Y^1 et Y^2 dans la formule I ou les deux radicaux Y^1 et Y^2 est/sont
 choisis parmi les radicaux des formules PR^7R^8 , OPR^7R^8 , $\text{P}(\text{OR}^7)\text{R}^8$,
 $\text{P}(\text{OR}^7)(\text{OR}^8)$, $\text{OP}(\text{OR}^7)\text{R}^8$ et $\text{OP}(\text{OR}^7)(\text{OR}^8)$, dans lesquelles les radicaux
 R^7 et R^8 ne sont pas reliés par un pont. R^7 et R^8 représentent chacun,
 30 indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle ou
 hétéryle, les groupes aryle et hétéryle pouvant chacun comporter 1, 2 ou

3 substituants choisis parmi les groupes alkyle, cycloalkyle, aryle, alcoxy, cycloalcoxy, aryloxy, acyle, halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, carboxyle, alcoxycarbonyle et NE^4E^5 , où E^4 et E^5 pouvant être identique ou différent et représentant chacun un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle.

5 A^1 est avantageusement O, S, NR^c ou SiR^dR^e , les radicaux R^c , R^d et R^e étant tels que définis précédemment.

Plus avantageusement A^1 représente un radical de la formule CR^fR^g , dans laquelle R^f et R^g représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle en 10 C_1-C_8 , en particulier alkyle en C_1-C_4 , cycloalkyle en C_5-C_8 , hétérocycloalkyle en C_5-C_8 , aryle ou hétéryle.

Si R^f et/ou R^g sont des radicaux alkyle, ceux-ci peuvent comporter 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle, $COOR^o$, COO^+M^+ , SO_3R^o , $(SO_3)^-M^+$, 15 NE^7E^8 , alkylène- NE^7E^8 , $NE^7E^8E^{9+}X^-$, alkylène- $NE^7E^8E^{9+}X^-$, OR^o , SR^o , $(CHR^pCH_2O)_zR^o$, $(CH_2N(E^7))_zR^o$, $(CH_2CH_2N(E^7))_zR^o$, halogène, trifluorométhyle, nitro, acyle ou cyano, où

R^o , E^7 , E^8 et E^9 sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle,

20 R^p est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle,

M^+ est un équivalent de cation,

X^- est un équivalent d'anion, et

z est un nombre entier de 1 à 120.

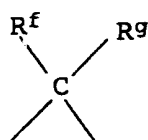
Si R^f et/ou R^g sont des radicaux alkyle, ils peuvent, quel que 25 soit le nombre d'atomes de carbone qu'ils contiennent, contenir 1, 2 ou 3 doubles liaisons et/ou être soudés à 1, 2 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, les groupes soudés comportant chacun, indépendamment l'un de l'autre, 1, 2, 3 ou 4 substituants choisis parmi les groupes alkyle et les substituants mentionnés ci-dessus pour 30 les radicaux alkyle R^f et R^g .

Si R^f et/ou R^g sont des groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, ils peuvent comporter 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les groupes aryle et les substituants mentionnés ci-dessus pour les radicaux alkyle R^f et/ou R^g .

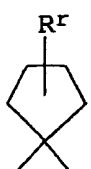
5 Si R^f et/ou R^g sont des groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, ils peuvent faire partie d'un système cyclique condensé contenant 1, 2, 3 ou 4 cycles.

Le groupe A^1 est avantageusement choisi parmi les groupes des formules IV.1 à IV.11 :

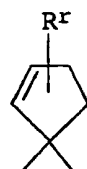
10



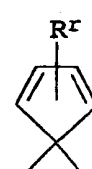
(IV.1)



(IV.2)

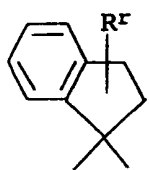


(IV.3)

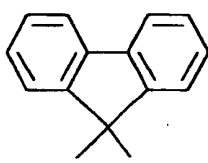


(IV.4)

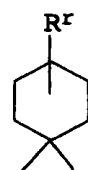
15



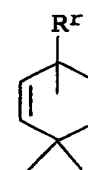
(IV.5)



(IV.6)

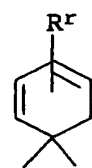


(IV.7)

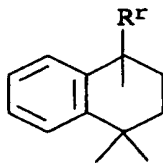


(IV.8)

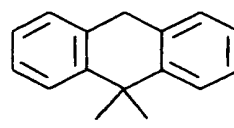
20



(IV.9)



(IV.10)



(IV.11)

dans lesquelles :

25 R^f et R^g représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_1 - C_4 , en particulier du méthyle, et

R^f est choisi parmi les groupes alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle, alcoxy, cycloalkyloxy, aryloxy, acyle, carboxyle, alcoxycarbonyle, hydroxy, nitro, cyano, trifluorométhyle, oxo et leurs cétals et NE^7E^8 , où E^7 et E^8 peuvent être identiques ou différents et

30 représentent chacun un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle.

Les radicaux R^a et R^b sont avantageusement choisis parmi les radicaux alkyle en C_1-C_8 , plus avantageusement parmi les radicaux alkyle en C_1-C_4 . R^a et R^b sont avantageusement du méthyle, de l'éthyle, du n-propyle, du n-butyle ou du tert-butyle.

5 Les radicaux R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 et R^6 sont avantageusement choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle, aryle et hétéryle. Plus avantageusement, R^1 et R^3 représentent de l'hydrogène et R^2 et R^4 représentent un groupe alkyle en C_1-C_4 , par exemple du méthyle, de l'éthyle, du n-propyle, du n-butyle ou du tert-butyle.

10 Il est avantageux qu'au moins un des radicaux R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 et/ou R^6 soit un groupe polaire (hydrophile), ce qui d'une manière générale donne des catalyseurs solubles dans l'eau. Les groupes polaires sont avantageusement choisis parmi les groupes $COOR^h, COO^+M^+, SO_3R^h, (SO_3)^+M^+, NE^1E^2, \text{alkylène-}NE^1E^2, NE^1E^2E^{3+}X^-, \text{alkylène-}$
 15 $NE^1E^2E^{3+}X^-, OR^h, SR^h, (CHR^iCH_2O)_xR^h$ et $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^h$ où $R^h, R^i, E^1, E^2, E^3, M^+, X^-$ et x sont tels que définis précédemment.

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 et R^6 sont plus particulièrement avantageusement de l'hydrogène.

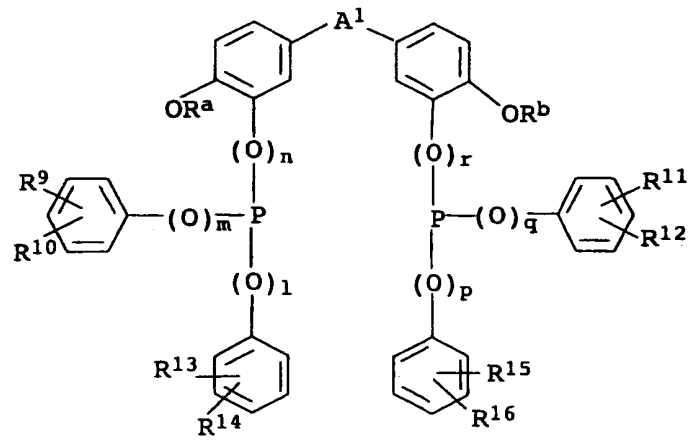
20 Si R^1 et R^2 et/ou R^3 et R^4 représentent un système cyclique condensé, ils sont avantageusement des noyaux de benzène ou naphthalène. Les noyaux de benzène condensés sont avantageusement non substitués ou comportent 1, 2 ou 3, en particulier 1 ou 2 substituants choisis parmi les groupes alkyle, alcoxy, halogène, SO_3H , sulfonate $NE^4E^5, \text{alkylène-}NE^4E^5, \text{trifluorométhyle, nitro, carboxyle, alcoxy-}$
 25 $\text{carbone, acyle et cyano}$. Les naphthalènes condensés sont avantageusement non substitués ou comportent 1, 2 ou 3, en particulier 1 ou 2 des substituants mentionnés ci-dessus pour les noyaux de benzène condensés dans le noyau qui n'est pas condensé et/ou dans le noyau condensé.

30 Suivant une forme de réalisation avantageuse du procédé de la présente invention, on utilise un catalyseur d'hydroformylation dans

lequel le composé de la formule I est choisi parmi les composés des formules I.1 à I.4 :

5

10

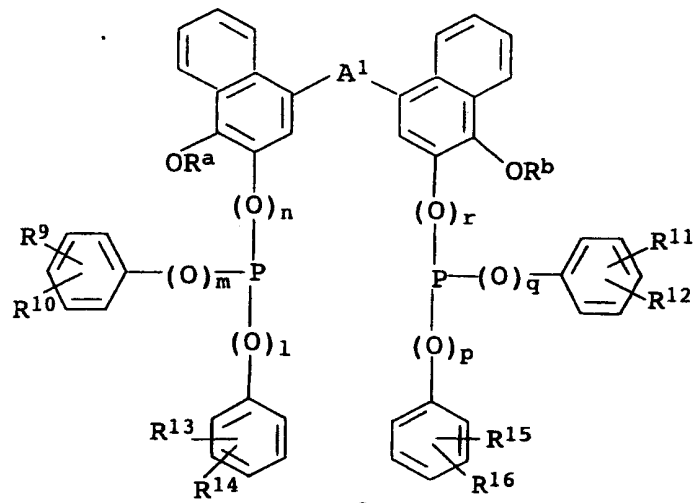


(I.1)

15

20

25

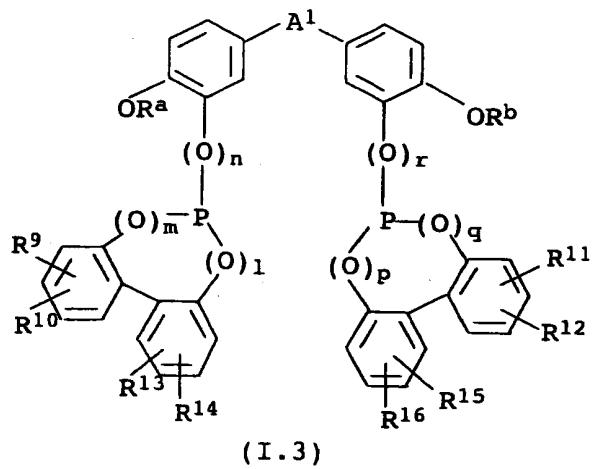


(I.2)

30

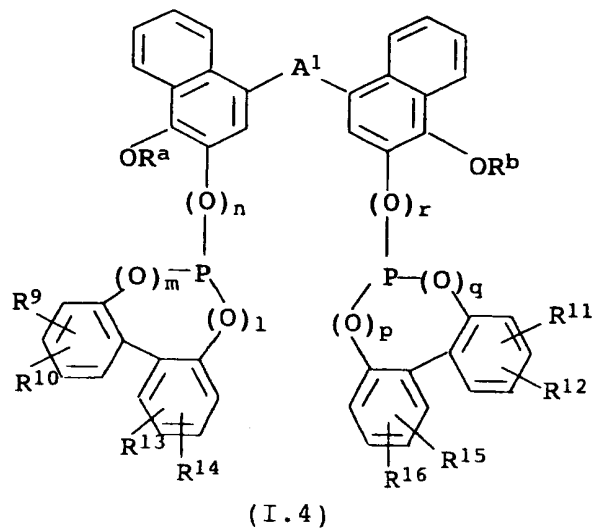
- 19 -

5



10

15



20

dans lesquelles :

A^1 est O, S, NR^c , SiR^dR^e ou CR^fR^g , où

25

R^c , R^d , R^e , R^f et R^g sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 , cycloalkyle en C_5-C_8 ou phényle, R^f et R^g en même temps que l'atome de carbone auquel ils sont reliés pouvant également former un carbocycle de 5 à 8 chaînons qui peut de plus être soudé à 1 ou 2 groupes aryle,

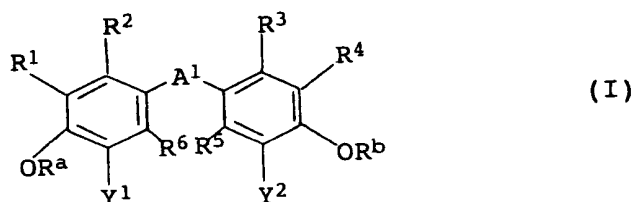
30

R^a et R^b représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 ,

R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} et R^{16} sont chacun choisis indépendamment parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle, aryle, alcoxy, cycloalcoxy, aryloxy, acyle, halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, carboxyle, alcoxycarbone et NE^3E^4 , E^3 et E^4 pouvant être identiques ou différents et représentant chacun un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle, et

l , m , n , p , q et r sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 0 ou 1.

L'invention prévoit de plus des composés de la formule I :



dans laquelle :

A^1 est O, S, NR^c , SiR^dR^e ou CR^fR^g , où

R^c , R^d , R^e , R^f et R^g représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéaryle, où R^f et R^g ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés peuvent également former un carbocycle ou hétérocycle de 3 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle et/ou hétéaryle,

Y^1 et Y^2 sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux contenant au moins un atome de phosphore,

R^a et R^b sont, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéaryle ou $(CHR^iCH_2O)_xR^h$, où R^h est de l'hydrogène ou un groupe alkyle,

cycloalkyle ou aryle, R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle et x est un nombre entier de 1 à 120, et

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle, $COOR^h$, COO^-M^+ , SO_2R^h , $(SO_3)^-M^+$, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, alkylène- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^h , SR^h , $(CHR^iCH_2O)_xR^h$, $(CH_2N(E^1))_xR^h$, $(CH_2CH_2N(E^1))_xR^h$, halogène, trifluorométhyle, nitro, acyle ou cyano,

où

R^h , E^1 , E^2 et E^3 sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle,

R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle,

M^+ est un cation,

X^- est un anion, et

x est un nombre entier de 1 à 120, ou bien

R^1 et R^2 et/ou R^3 et R^4 en même temps que les atomes de carbone adjacents du noyau benzénique auxquels ils sont liés forment un système cyclique condensé comprenant 1, 2 ou 3 autres cycles.

En ce qui concerne les formes de réalisation avantageuses de composés de la formule I, on peut se référer aux détails donnés ci-dessus en ce qui concerne les ligands de la formule I utilisés dans le procédé d'hydroformylation de la présente invention.

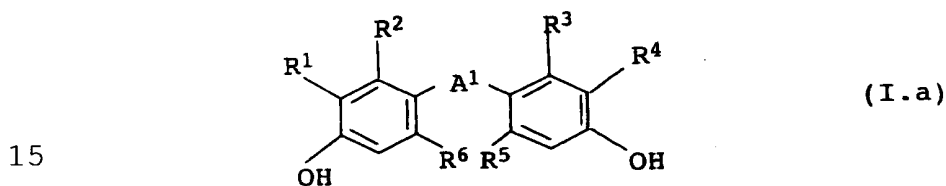
L'invention prévoit également un catalyseur comprenant au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un nouveau composé de la formule I telle que définie ci-dessus.

Les catalyseurs de l'invention utilisés suivant l'invention peuvent contenir un ou plusieurs des composés de la formule I comme ligand. En plus des ligands de la formule I décrits ci-dessus, ils peuvent comprendre en outre au moins un ligand additionnel choisi parmi les halogénures, amines, carboxylates, acétylacétonate, arylsulfonates et alkylsulfonates, hydrure, CO, oléfines, diènes, cyclooléfines, nitriles,

hétérocycles contenant du N, aromatiques et hétéroaromatiques, éthers, PF₃, phospholes, phosphobenzènes et les ligands de phosphine, phosphinite, phosphonite, phosphoramidite et phosphite monodentés, bidentés et polydentés.

5 Le métal du groupe de transition VIII est avantageusement du cobalt, du ruthénium, du rhodium, du palladium, du platine, de l'osmium ou de l'iridium, en particulier du cobalt, du rhodium, du ruthénium ou de l'iridium.

10 La préparation des composés de la formule I de l'invention utilisés suivant l'invention peut partir, par exemple, d'un composé de la formule I.a :



dans laquelle :

A¹, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ sont tels que définis précédemment.

20 La fonctionnalisation des groupes hydroxyle pour former les radicaux OR^a et OR^b peut être réalisée par des méthodes usuelles connues des spécialistes de la technique. Celles-ci comprennent, par exemple, une alkylation utilisant des agents alkylants usuels tels que le bromure de méthyle, l'iodure de méthyle, le diméthyl sulfate, etc. Elles comprennent également une alcoxylation utilisant des oxydes d'alkylène

25 comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène et leurs mélanges.

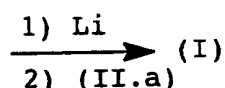
L'introduction du groupe contenant du phosphore en position ortho par rapport à R^a et R^b est réalisée par "ortho-lithiation". Ces réactions sont décrites dans la littérature (cf., par exemple, D.W. Slocum, J. Org. Chem., 1976, 41, 3652-3654; J.M. Mallan, R.L. Bebb, Chem. Rev., 1969, 693 et suivantes; V. Snieckus, Chem. Rev. 1980, 6, 879-

30

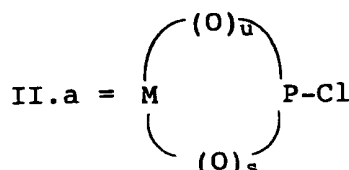
933). On peut alors faire réagir les composés organolithiques obtenus de cette manière avec des composés de phosphore-halogène qui comportent un atome d'halogène, avantageusement un atome de chlore, sur l'atome de phosphore, par exemple un composé de la formule

5 $\text{Cl-P}(\text{O}_s\text{R}^7)(\text{O}_u\text{R}^8)$, dans laquelle s et u sont égaux à 0 et 1. Les nouveaux composés I dans lesquels Y^1 et Y^2 représentent chacun un groupe PR^7R^8 , $\text{P}(\text{OR}^7)\text{R}^8$ ou $\text{P}(\text{OR}^7)(\text{OR}^8)$, où R^7 et R^8 en même temps que l'atome de phosphore et le ou les éventuels atomes d'oxygène auxquels ils sont reliés peuvent former un hétérocycle de 5 à 8 chaînons, sont

10 préparés, par exemple, par la réaction des produits d'alkylation ou d'alcoxylation de I.a avec des composés de la formule II.a conformément au schéma suivant :



15



où M, s et u sont tels que définis précédemment.

20

D'une manière générale, les catalyseurs ou précurseurs de catalyseur utilisés dans chaque cas sont convertis sous des conditions d'hydroformylation en composés catalytiquement actifs de la formule $\text{H}_x\text{M}_y(\text{CO})_z\text{L}_q$, dans laquelle M est un métal du groupe de transition VIII, L est un composé contenant du phosphore de la formule I et q, x, y, z sont

25 des nombres entiers qui dépendent de la valence et du type de métal et du nombre de sites de coordination occupés par le ligand L. Il est avantageux que z et q aient chacun, indépendamment l'un de l'autre, une valeur d'au moins 1, par exemple 1, 2 ou 3. La somme de z et q est avantageusement de 2 à 5. En fonction des nécessités, les complexes

30 peuvent comprendre de plus au moins un des ligands additionnels décrits ci-dessus.

Suivant une forme de réalisation avantageuse, les catalyseurs d'hydroformylation sont préparés in situ dans le réacteur utilisé pour la réaction d'hydroformylation. Toutefois, les catalyseurs de la présente invention peuvent, en fonction des nécessités, également être
5 préparés séparément et isolés par des méthodes usuelles. Pour la préparation in situ des catalyseurs de la présente invention, il est possible, par exemple, de faire réagir au moins un composé de la formule I, un composé ou un complexe d'un métal du groupe de transition VIII, en fonction des nécessités au moins un autre ligand et, si approprié, un
10 agent d'activation dans un solvant inerte sous des conditions d'hydroformylation.

Des composés ou complexes de rhodium appropriés sont, par exemple, les sels de rhodium(II) et rhodium(III) tels que le chlorure de rhodium(III), le nitrate de rhodium(III), le sulfate de rhodium(III), le sulfate
15 de rhodium et potassium, les carboxylates de rhodium(II) et rhodium(III), l'acétate de rhodium(II) ou rhodium(III), l'oxyde de rhodium(III), les sels d'acide rhodique(III), l'hexachlororhodate(III) de trisammonium, etc. Egalement appropriés sont les complexes de rhodium tels que le dicarbonylrhodium acétylacétonate, l'acétylacétonatobiséthylène-
20 rhodium(I), etc. Avantageusement, on utilise le dicarbonylrhodium acétylacétonate ou l'acétate de rhodium.

De la même manière sont appropriés les sels ou composés de ruthénium. Des sels de ruthénium appropriés sont, par exemple, le chlorure de ruthénium(III), l'oxyde de ruthénium(IV), ruthénium(VI) ou
25 ruthénium (VIII), les sels de métal alcalin d'oxacides de ruthénium tels que K_2RuO_4 ou $KRuO_4$ ou des complexes tels que $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Il est également possible d'utiliser les carbonyles de ruthénium, par exemple le dodécacarbonyltriruthénium ou l'octadécacarbonyl-
hexaruthénium ou des formes mixtes dans lesquelles CO est
30 partiellement remplacé par des ligands de la formule PR_3 , par exemple $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, dans le procédé de la présente invention.

Des composés de cobalt appropriés sont, par exemple, le chlorure de cobalt(II), le sulfate de cobalt(II), le carbonate de cobalt(II), le nitrate de cobalt(II), leurs complexes aminés ou hydratés, les carboxylates de cobalt comme l'acétate de cobalt, l'éthylhexanoate de cobalt, le naphthanoate de cobalt et également le complexe de cobalt-caprolactamate. Ici également, les complexes carbonylés de cobalt tels que l'octacarbonyldicobalt, le dodécacarbonyltétracobalt et l'hexadécacarbonylhexacobalt peuvent être utilisés.

Les composés de cobalt, de rhodium, de ruthénium et d'iridium susmentionnés et d'autres composés appropriés sont connus en principe et sont décrits de façon appropriée dans la littérature ou peuvent être préparés par un spécialiste de la technique par des méthodes analogues à celles des composés connus.

Des agents d'activation appropriés sont, par exemple, les acides de Brönsted, les acides de Lewis, par exemple BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 et les bases de Lewis.

Comme solvants, on utilise avantageusement les aldéhydes formés dans l'hydroformylation des oléfines respectives et également leurs produits de réaction en aval d'un point d'ébullition plus élevé, par exemple les produits de condensation d'aldol. Des aromatiques comme le toluène et les xylènes, des hydrocarbures ou des mélanges d'hydrocarbures conviennent également comme solvants, et notamment dans le cadre de leur utilisation pour une dilution des aldéhydes susmentionnés et des produits en aval des aldéhydes. D'autres solvants éventuels sont les esters d'acides carboxyliques aliphatiques avec des alcanols, par exemple l'acétate d'éthyle et le Texanol (marque déposée), des éthers comme l'éther tert-butyl méthylique et le tétrahydrofurane. Dans le cas de ligands qui sont suffisamment hydrophiles, il est également possible d'utiliser des alcools comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, des cétones comme l'acétone et la méthyléthyl cétone, etc. De plus, on peut également utiliser

des "liquides ioniques" comme solvants. Ceux-ci sont des sels liquides, par exemple des sels de N,N'-dialkylimidazolium comme les sels de N-butyl-N'-méthylimidazolium, des sels de tétraalkylammonium comme les sels de tétra-n-butylammonium, des sels de N-alkylpyridinium comme les sels de n-butylpyridinium, des sels de tétraalkylphosphonium comme les sels de trishexyl(tétradécyl)phosphonium, par exemple les tétrafluoroborates, acétates, tétrachloroaluminates, hexafluorophosphates, chlorures et tosylates.

Il est également possible de réaliser la réaction dans de l'eau ou des systèmes de solvants aqueux comprenant de l'eau en même temps qu'un solvant miscible à l'eau, par exemple un alcool comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, une cétone comme l'acétone ou la méthyl éthyl cétone ou un autre solvant. A cet égard, on utilise des ligands de la formule I qui sont modifiés par des groupes polaires, par exemple des groupes ioniques tels que SO_3Me , CO_2Me où $\text{Me} = \text{Na}$, K ou NH_4 ou $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Les réactions se produisent alors sous la forme d'une catalyse à deux phases avec le catalyseur présent dans la phase aqueuse et les matières et produits de départ formant la phase organique. La réaction dans les "liquides ioniques" peut également être réalisée sous la forme d'une catalyse à deux phases.

Le rapport molaire du ligand contenant du phosphore au métal du groupe de transition VIII se situe d'une manière générale dans une gamme d'environ 1/1 à 1000/1.

Comme substrats pour le procédé d'hydroformylation de la présente invention, il est en principe possible d'utiliser tous les composés qui contiennent une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniquement insaturées. Ceux-ci sont, par exemple, des oléfines comme les α -oléfines, des oléfines à chaîne droite internes et ramifiées internes. Des α -oléfines appropriés sont, par exemple, l'éthylène, le propène, le 1-butène, le 1-

pentène, le 1-hexène, le 1-heptène, le 1-octène, le 1-nonène, le 1-décène, le 1-undécène, le 1-dodécène, etc.

Des oléfines internes, ramifiées avantageuses sont des oléfines en C₄-C₂₀ comme le 2-méthyl-butène, le 2-méthyl-2-pentène, le 3-méthyl-2-pentène, des mélanges d'heptènes internes, ramifiés, des mélanges d'octènes internes, ramifiés, des mélanges de nonènes internes, ramifiés, des mélanges de décènes internes, ramifiés, des mélanges d'undécènes internes, ramifiés, des mélanges de dodécènes internes, ramifiés, etc.

D'autres oléfines utilisables pour le procédé d'hydroformylation sont les cycloalcènes en C₅-C₈ comme le cyclopentène, le cyclohexène, le cycloheptène, le cyclooctène et leurs dérivés, par exemple leurs dérivés alkyle en C₁-C₂₀ comportant 1 à 5 substituants alkyle. D'autres oléfines utilisables pour le procédé d'hydroformylation sont les vinyl aromatiques comme le styrène, l' α -méthylstyrène, le 4-isobutylstyrène, etc. Des oléfines utilisables pour le procédé d'hydroformylation de la présente invention sont de plus des acides monocarboxyliques et/ou dicarboxyliques α,β -éthyléniquement insaturés, leurs esters, monoesters et amides, par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, le 3-penténoate de méthyle, le 4-penténoate de méthyle, l'oléate de méthyle, l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, les nitriles insaturés comme le 3-pentènenitrile, le 4-pentènenitrile, l'acrylonitrile, les éthers vinyliques comme l'éther vinyl méthylique, l'éther vinyl éthylique, l'éther vinyl propylique, etc., les alcénols, alcènediols et alcadiénols en C₁-C₂₀, par exemple le 2,7-octadién-1-ol. D'autres substrats appropriés sont les diènes ou polyènes comportant des doubles liaisons isolées ou conjuguées. Ceux-ci comprennent, par exemple, le 1,3-butadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,6-heptadiène, le 1,7-octadiène, le vinylcyclohexène, le

dicyclopentadiène, le 1,5,9-cyclooctatriène et également les homopolymères et copolymères de butadiène.

Le composé insaturé utilisé pour l'hydroformylation est avantageusement choisi parmi les oléfines linéaires internes et les
5 mélanges d'oléfines comprenant au moins une oléfine linéaire interne. Des oléfines internes linéaires (à chaîne droite) avantageuses sont les oléfines en C₄-C₂₀ comme le 2-butène, le 2-pentène, le 2-hexène, le 3-hexène, le 2-heptène, le 3-heptène, le 2-octène, le 3-octène, le 4-octène, etc. et leurs mélanges.

10 Le procédé d'hydroformylation de la présente invention est avantageusement réalisé en utilisant un mélange d'oléfines disponible industriellement qui comprend, en particulier, au moins une oléfine linéaire interne. Ces mélanges comprennent, par exemple, les oléfines de Ziegler obtenues par une oligomérisation d'éthène ciblée en présence de
15 catalyseurs d'alkylaluminium. Ces oléfines sont essentiellement des oléfines non ramifiées comportant une double liaison terminale et un nombre pair d'atomes de carbone. D'autres oléfines appropriées sont les oléfines obtenues par oligomérisation d'éthène en présence de divers systèmes de catalyseur, par exemple les α -oléfines essentiellement
20 linéaires obtenues en présence de catalyseurs de chlorure d'alkylaluminium/tétrachlorure de titane et les α -oléfines obtenues en présence de complexes de nickel-phosphine comme catalyseurs dans le Procédé d'Oléfines Supérieures de Shell (SHOP). Des mélanges d'oléfines disponibles dans l'industrie appropriés sont également obtenus
25 dans la déshydrogénation de fractions de pétrole appropriées, par exemple des fractions de kérosène ou des fractions d'huile diesel. Pour convertir des paraffines, essentiellement des n-paraffines en oléfines, on utilise trois procédés principaux :

- craquage thermique (craquage à la vapeur),
- 30 – déshydrogénation catalytique et

- déshydrogénation chimique par chloration et déshydrochloration.

Le craquage thermique conduit essentiellement à des α -oléfines, tandis que les autres variantes produisent des mélanges d'oléfines qui d'une manière générale ont des proportions relativement importantes d'oléfines contenant une double liaison interne. D'autres mélanges d'oléfines appropriés sont les oléfines obtenues dans des réactions de métathèse et de télomérisation. Celles-ci comprennent, par exemple, les oléfines du procédé trioléfinique de Phillips, à savoir un procédé SHOP modifié comprenant une oligomérisation d'éthylène, une isomérisation de la double liaison et une métathèse ultérieure (éthénolyse).

D'autres mélanges d'oléfines industriels que l'on peut utiliser dans le procédé d'hydroformylation de la présente invention peuvent être choisis parmi les dibutènes, les tributènes, les tétrabutènes, les dipropènes, les tripropènes, les tétrapropènes, les mélanges d'isomères de butène, en particulier le raffinat II, les dihexènes, les dimères et oligomères du procédé Dimersol® d'IFP, du procédé Octol® de Hüls, du procédé Polygas, etc.

On utilise avantageusement un procédé dans lequel le catalyseur d'hydroformylation est préparé in situ en faisant réagir au moins un composé de la formule I, un composé ou un complexe d'un métal du groupe de transition VIII et, en fonction des nécessités, un agent d'activation dans un solvant inerte sous les conditions d'hydroformylation.

La réaction d'hydroformylation peut être réalisée de façon continue, semi-continue ou discontinue.

Des réacteurs appropriés pour un procédé continu sont ceux connus des spécialistes de la technique et sont décrits, par exemple, dans l'Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volume 1, 3ème édition, 1951, pages 743 et suivantes.

Des réacteurs à régulation de pression appropriés sont également connus des spécialistes de la technique et sont décrits, par

exemple, dans l'Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volume 1, 3ème édition, 1951, pages 769 et suivantes. D'une manière générale, le procédé de la présente invention est réalisé en utilisant un autoclave qui peut, en fonction des nécessités, être pourvu d'un agitateur et d'un
5 revêtement interne.

La composition du gaz de synthèse comprenant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène utilisé dans le procédé de la présente invention peut varier dans de larges proportions. Le rapport molaire du monoxyde de carbone à l'hydrogène est d'une manière
10 générale d'environ 5/95 à 70/30, avantageusement d'environ 40/60 à 60/40. On utilise avantageusement un rapport molaire du monoxyde de carbone à l'hydrogène dans la zone de 1/1.

La température dans la réaction d'hydroformylation est d'une manière générale d'environ 20 à 180°C, avantageusement d'environ 50 à
15 150°C. La réaction est d'une manière générale réalisée à la pression partielle du gaz de réaction à la température de réaction choisie. La pression est d'une manière générale d'environ 1 à 700 bars, avantageusement de 1 à 600 bars, en particulier de 1 à 300 bars. La pression de réaction peut varier en fonction de l'activité du catalyseur
20 d'hydroformylation utilisé suivant la présente invention. D'une manière générale, les nouveaux catalyseurs à base de composés contenant du phosphore permettent une réaction dans une faible gamme de pressions, par exemple dans la gamme de 1 à 100 bars.

Les catalyseurs d'hydroformylation de l'invention et utilisés
25 suivant l'invention peuvent être séparés du produit de la réaction d'hydroformylation par des méthodes usuelles connues des spécialistes de la technique et peuvent d'une manière générale être réutilisés pour l'hydroformylation.

Les nouveaux catalyseurs, décrits ci-dessus qui
30 comprennent des composés chiraux de la formule I conviennent pour une hydroformylation énantiosélective.

Les catalyseurs décrits ci-dessus peuvent également être immobilisés d'une manière appropriée, par exemple par fixation sur un support approprié, par exemple du verre, du gel de silice, une résine synthétique, etc., par liaison via des groupes fonctionnels appropriés tels que des groupes de fixation, par adsorption, par greffage, etc. Ils conviennent alors également pour être utilisés comme catalyseurs à l'état solide.

D'une façon surprenante, l'activité d'hydroformylation des catalyseurs à base de ligands de la formule I est d'une manière générale plus élevée que l'activité d'isomérisation par rapport à la formation de doubles liaisons internes. Les catalyseurs de la présente invention et les catalyseurs utilisés suivant la présente invention présentent avantageusement une sélectivité élevée pour les α -aldéhydes ou α -alcools dans l'hydroformylation d' α -oléfines. De plus, les bons rendements en α -aldéhydes ou α -alcools, en particulier en n-aldéhydes ou n-alcools, sont également d'une manière générale obtenus dans l'hydroformylation d'oléfines linéaires internes (hydroformylation isomérisante). De plus, ces catalyseurs ont d'une manière générale une stabilité élevée sous les conditions d'hydroformylation, de sorte que des durées de vie opérationnelles de catalyseur plus longues peuvent être obtenues lorsqu'on les utilise que lorsque l'on utilise des catalyseurs connus de la technique antérieure et à base de ligands de chélation conventionnels. De plus, les catalyseurs de la présente invention et utilisés suivant la présente invention présentent avantageusement une activité élevée, de sorte que les aldéhydes ou alcools correspondants sont d'une manière générale obtenus dans de bons rendements. Dans l'hydroformylation d' α -oléfines et également d'oléfines linéaires internes, ils présentent de plus une très faible sélectivité vis-à-vis du produit d'hydrogénation de l'oléfine utilisée (sélectivité pour aldéhyde élevée).

L'invention prévoit de plus l'utilisation de catalyseurs comprenant au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII

avec au moins un composé de la formule I comme décrit ci-dessus pour l'hydroformylation, l'hydrocyanatation, la carbonylation et l'hydrogénation.

L'hydrocyanatation d'oléfines est une autre application des catalyseurs de la présente invention. Les catalyseurs d'hydrocyanatation de la présente invention comprennent de la même manière des complexes d'un métal du groupe de transition VIII, en particulier du cobalt, du nickel, du ruthénium, du rhodium, du palladium, du platine, 5 avantageusement du nickel, du palladium ou du platine et le plus avantageusement du nickel. D'une manière générale, le métal est présent à l'état valentiel zéro dans le complexe métallique de la présente invention. La préparation des complexes métalliques peut être réalisée 10 comme décrit ci-dessus pour l'utilisation comme catalyseurs d'hydroformylation. La même chose s'applique à la préparation in situ des catalyseurs d'hydrochélataion de la présente invention.

15 Un complexe au nickel utilisable pour la préparation d'un catalyseur d'hydrocyanatation est, par exemple, le bis(1,5-cyclo-octadiène)nickel(0).

En fonction des nécessités, les catalyseurs d'hydrocyanatation peuvent être préparés in situ d'une manière analogue 20 à la méthode décrite pour les catalyseurs d'hydroformylation.

La présente invention prévoit par conséquent de plus un procédé de préparation de nitriles par hydrocyanatation catalytique en présence d'au moins un des catalyseurs décrits ci-dessus de la présente invention. Des oléfines appropriées pour l'hydrocyanatation sont d'une 25 manière générale les oléfines mentionnées ci-dessus comme matières de départ pour l'hydroformylation. Une forme de réalisation spécifique du procédé de la présente invention est relative à la préparation de mélanges de mononitriles en C₅ monooléfiques comportant des liaisons C=C et C≡N non conjuguées par hydrogénation catalytique de 1,3-butadiène ou de mélanges d'hydrocarbures contenant du 1,3-butadiène et 30 l'isomérisation/réaction ultérieure en dinitriles en C₆ saturés,

avantageusement adiponitrile, en présence d'au moins un catalyseur suivant la présente invention. Lorsque l'on utilise des mélanges d'hydrocarbures pour préparer des mononitriles en C₅ monooléfiniques par le procédé de la présente invention, on utilise avantageusement un
5 mélange d'hydrocarbures qui a une teneur en 1,3-butadiène d'au moins 10 % en volume, avantageusement d'au moins 25 % en volume, plus avantageusement au moins 40 % en volume.

Les mélanges d'hydrocarbures contenant du 1,3-butadiène sont obtenables à l'échelle industrielle. C'est ainsi que, par exemple, un
10 raffinage de pétrole par craquage à la vapeur de naphta donne un mélange d'hydrocarbures appelé fraction C₄ qui a une teneur en oléfine totale élevée, avec environ 40 % de 1,3-butadiène et le restant constitué de monooléfines et de divers hydrocarbures insaturés et alcanes. Ces courants contiennent également toujours des petites quantités pouvant
15 atteindre généralement 5 % d'alcyne, de 1,2-diènes et de vinylacétylène.

Du 1,3-butadiène pur peut être isolé de mélanges d'hydrocarbures disponibles industriellement au moyen, par exemple, d'une distillation extractive.

Les catalyseurs de la présente invention peuvent être
20 utilisés avantageusement pour l'hydrocyanatation de tels mélanges d'hydrocarbures contenant des oléfines, en particulier contenant du 1,3-butadiène, d'une manière générale sans la purification préalable du mélange d'hydrocarbures par distillation. Les éventuelles oléfines présentes qui influencent défavorablement l'efficacité des catalyseurs, par
25 exemple alcyne ou cumulène, peuvent, en fonction des nécessités, être séparées du mélange d'hydrocarbures par une hydrogénation sélective avant l'hydrocyanatation. Des méthodes d'hydrogénation sélective appropriées sont connues des spécialistes de la technique.

L'hydrocyanatation de la présente invention peut être
30 réalisée de façon continue, semi-continue ou discontinue. Des réacteurs appropriés pour une réaction continue sont connus des spécialistes de la

technique et sont décrits, par exemple, dans l'Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volume 1, 3ème édition, 1951, pages 743 et suivantes. On utilise avantageusement une cascade de récipients agités ou un réacteur tubulaire pour la variante continue du procédé de la présente invention. Des réacteurs appropriés pour la forme de réalisation semi-continue ou continue, qui peuvent être réglés sous pression, sont connus des spécialistes de la technique et sont décrits, par exemple, dans l'Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volume 1, 3ème édition, 1951, pages 769 et suivantes. D'une manière générale, le procédé de la présente invention est réalisé en utilisant un autoclave qui peut, en fonction des nécessités, être pourvu d'un agitateur et d'un revêtement interne.

Les catalyseurs d'hydrocyanatation de la présente invention peuvent être séparés du mélange de réalisation obtenu de la réaction d'hydrocyanatation par des méthodes usuelles connues des spécialistes de la technique et peuvent d'une manière générale être réutilisés pour l'hydrocyanatation.

L'invention prévoit de plus un procédé pour la carbonylation de composés qui contiennent au moins une double liaison éthyléniquement insaturée par la réaction avec du monoxyde de carbone et au moins un composé contenant un groupe nucléophile en présence d'un catalyseur de carbonylation à base d'un ligand de la formule I.

Les catalyseurs de carbonylation de la présente invention comprennent d'une manière analogue des complexes d'un métal du groupe de transition VIII, avantageusement du nickel, du cobalt, du fer, du ruthénium, du rhodium ou du palladium, en particulier du palladium. La préparation des complexes métalliques peut être réalisée comme décrit ci-dessus dans le cas des catalyseurs d'hydroformylation et des catalyseurs d'hydrocyanatation. La même chose s'applique à la préparation in situ des catalyseurs de carbonylation de la présente invention.

Des oléfines appropriées pour la carbonylation sont les oléfines mentionnées ci-dessus d'une manière générale comme charges d'alimentation pour l'hydroformylation et l'hydrocyanatation.

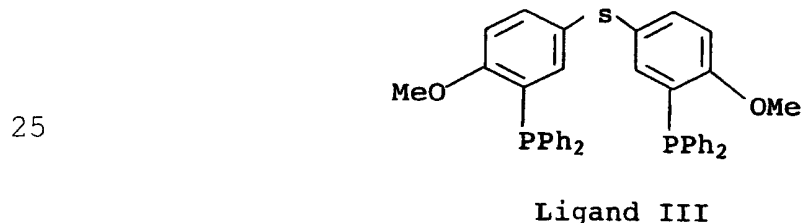
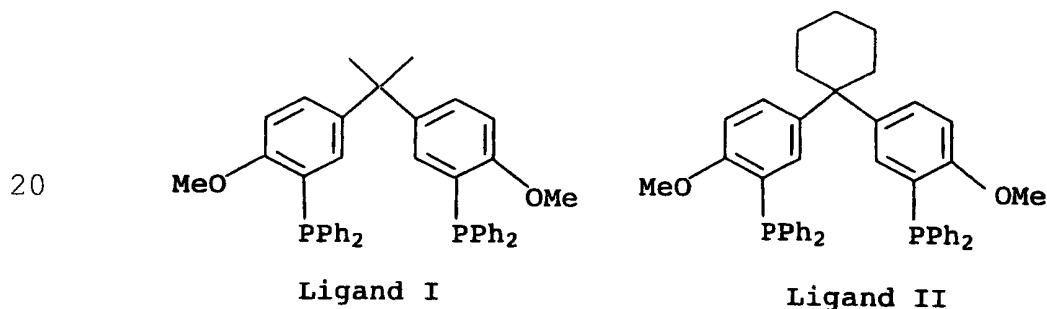
Les composés contenant un groupe nucléophile sont
5 avantageusement choisis parmi l'eau, les alcools, les thiols, les esters carboxyliques, les amines primaires et secondaires.

Une réaction de carbonylation avantageuse est la conversion d'oléfines en acides carboxyliques au moyen de monoxyde de carbone et d'eau (hydrocarboxylation). Celle-ci comprend, en particulier,
10 la réaction d'éthylène avec du monoxyde de carbone et de l'eau pour former de l'acide propionique.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs, suivants.

Exemples

15 On a utilisé les ligands suivants pour l'hydroformylation.



30

I. Préparation des ligands

I.I Préparation du ligand I

Préparation de 2,2-bis(4-méthoxyphényl)propane.

On a dissous 11,48 g (0,05 mole) de bisphénol A dans
5 100 ml d'acétone, après quoi on a ajouté à cette solution 27,69 g (0,2
mole) de K_2CO_3 et 0,88 g (2,38 mmoles) de NBu_4I . 21,69 g (0,15 mole)
d'iodure de méthyle ont alors été ajoutés et la suspension résultante a été
chauffée au reflux tout en agitant intensément. Après un temps de
réaction de 16 heures, on a laissé refroidir le mélange de réaction, on a
10 séparé les matières solides par filtration à travers un filtre en verre et on a
versé le filtrat dans un mélange de 100 ml d'éther diéthylique et de 100 ml
de KOH aqueux (concentration en poids de 15 %). Après extraction, la
phase étherée a été isolée et lavée avec 75 ml d'une solution de chlorure
de sodium saturée et 75 ml d'eau. Elle a été séchée sur $MgSO_4$, le
15 desséchant a été séparé par filtration à travers de la Célite et le solvant a
ensuite été chassé sous pression réduite, pour donner une huile. Après
une addition de 50 ml d'éthanol et séparation de l'éthanol, on a obtenu le
produit sous la forme d'une poudre. Production : 9,44 g (73,2 %).

Préparation du ligand I

20 On a ajouté 44,6 ml (0,11 mole) d'une solution 2,5 molaire
de butyllithium dans de l'hexane à 12,95 g (0,11 mole) de
tétraméthyléthylènediamine (TMEDA). Le mélange résultant a été agité à
0°C pendant 1 heure, ensuite refroidi à -15°C dans un bain de
glace/chlorure de sodium et une solution de 13,29 g (0,052 mole) de 2,2-
25 bis(4-méthoxyphényl)propane dans 75 ml d'éther diéthylique a été ajoutée
goutte à goutte sur une période de 1,5 heure. On a laissé le mélange se
réchauffer à la température ambiante et on a agité pendant la nuit. Le
mélange a ensuite été refroidi à 0°C et un mélange de 24,6 g (0,11 mole)
de $ClP(C_6H_5)_2$ avec 30 ml d'hexane a été ajouté goutte à goutte sur une
30 période d'une heure. On a laissé le mélange se réchauffer à la
température ambiante, on a agité pendant la nuit, on a chassé le solvant

sous pression réduite et on a ajouté 60 ml de dichlorométhane. Le mélange résultant a été lavé avec 50 ml d'une solution de chlorure de sodium saturée, et la phase organique a été séparée et séchée sur MgSO₄. Après filtration sur de la Célite, le solvant a été chassé sous
5 pression réduite pour laisser une huile qui a solidifié. Le solide résultant a été pulvérisé et 40 ml d'éthanol ont été ajoutés, pour donner une solution et un précipité blanc. Une séparation du solvant et une seconde extraction à l'éthanol ont donné le composé en rubrique. Production : 17,46 g (54 %)

10 II. Hydroformylations

Exemple 1

Hydroformylation de 1-octène utilisant le ligand I

8,1 mg de dicarbonylrhodium acétylacétonate et 287,9 mg de ligand I (100 ppm de Rh, rapport ligand/métal = 15/1) ont été prélevés
15 et pesés séparément, chacun dissous dans 8 g d'éther diphenylique, mélangés et traités à 100°C avec un mélange de gaz de synthèse de CO/H₂ (1/1) à 10 bars dans un autoclave en acier pourvu d'un agitateur d'aspersion. Après 120 minutes, l'autoclave a été dépressurisé, 16 g de 1-octène ont alors été ajoutés et le 1-octène a été hydroformylé à 100°C
20 et 10 bars pendant 4 heures. La conversion était de 98 %, la sélectivité pour aldéhyde était de 98 % et la proportion d' α -produits (n-nonanal et isononanal) était de 99 %.

Exemple 2

Hydroformylation de 1-octène utilisant le ligand II

8 mg de dicarbonylrhodium acétylacétonate et 324,1 mg de
25 ligand II (98 ppm de Rh, rapport ligand/métal = 15/1) ont été prélevés et pesés séparément, chacun dissous dans 8 g d'éther diphenylique, mélangés et traités à 100°C avec un mélange de gaz de synthèse de CO/H₂ (1/1) à 100 bars dans un autoclave en acier pourvu d'un agitateur
30 d'aspersion. Après 30 minutes, l'autoclave a été dépressurisé, 16 g de 1-octène ont alors été ajoutés et le 1-octène a été hydroformylé à 100°C et

100 bars pendant 4 heures. La conversion était de 99 %, la sélectivité pour aldéhyde était de 98 % et la proportion d' α -produits (n-nonanal et isononanal) était de 99 %.

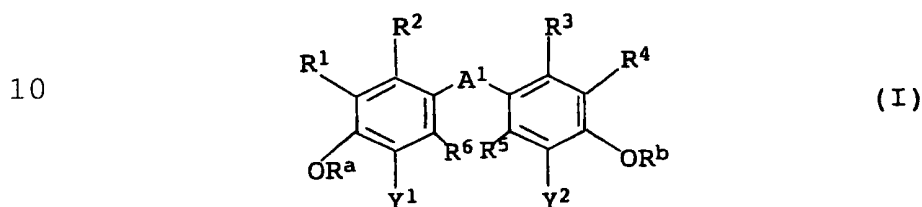
Exemple 3

5 **Hydroformylation de 1-octène utilisant le ligand III**

0,9 mg de dicarbonylrhodium acétylacétonate et 22,4 mg de ligand III (60 ppm de Rh, rapport ligand/métal = 10/1) ont été prélevés et pesés séparément, chacun dissous dans 1,5 g de xylène, mélangés et traités à 100°C avec un mélange de gaz de synthèse de CO/H₂ (1/1) à
10 10 bars dans un autoclave en acier pourvu d'un agitateur d'aspersion. Après 30 minutes, l'autoclave a été dépressurisé, 3 g de 1-octène ont alors été ajoutés et le 1-octène a été hydroformylé à 100°C et 100 bars pendant 4 heures. La conversion était de 98 %, la sélectivité pour aldéhyde était de 95 % et la proportion d' α -produits (n-nonanal et
15 isononanal) était de 98 %.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydroformylation de composés contenant au moins une double liaison éthyléniquement insaturée par la réaction avec du monoxyde de carbone et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydroformylation comprenant au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un ligand choisi parmi les composés de la formule I :



dans laquelle :

- 15 A^1 est O, S, NR^c , SiR^dR^e ou CR^fR^g , où R^c , R^d , R^e , R^f et R^g représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, où R^f et R^g ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés peuvent également former un carbocycle ou hétérocycle de 3 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle et/ou hétéryle,
- 20 Y^1 et Y^2 sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux contenant au moins un atome de phosphore,
- 25 R^a et R^b sont, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle ou $(CHR^iCH_2O)_xR^h$, où R^h est de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle, R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle et x est un nombre entier de 1 à 120, et
- 30 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle,

aryle, hétéaryle, COOR^h , COO^-M^+ , SO_2R^h , $(\text{SO}_3)^-\text{M}^+$, NE^1E^2 ,
 $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^{3+}\text{X}^-$, alkylène- $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^{3+}\text{X}^-$, OR^h , SR^h , $(\text{CHR}^i\text{CH}_2\text{O})_x\text{R}^h$,
 $(\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^h$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^h$, halogène, trifluorométhyle, nitro,
 acyle ou cyano,

5

où

R^h , E^1 , E^2 et E^3 sont des radicaux identiques ou différents choisis
 parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle,

R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle,

M^+ est un cation,

10

X^- est un anion, et

x est un nombre entier de 1 à 120, ou bien

R^1 et R^2 et/ou R^3 et R^4 en même temps que les atomes de carbone
 adjacents du noyau benzénique auxquels ils sont liés forment un
 système cyclique condensé comprenant 1, 2 ou 3 autres cycles.

15

2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel Y^1 et Y^2
 dans la formule I représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre,
 un radical de la formule PR^7R^8 , OPR^7R^8 , $\text{P}(\text{OR}^7)\text{R}^8$, $\text{P}(\text{OR}^7)(\text{OR}^8)$,
 $\text{OP}(\text{OR}^7)\text{R}^8$ ou $\text{OP}(\text{OR}^7)(\text{OR}^8)$, où

20

R^7 et R^8 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un
 groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéaryle, qui
 peut chacun comporter 1, 2 ou 3 substituants choisis parmi les
 groupes alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéaryle,
 COOR^k , COO^-M^+ , SO_3R^k , $(\text{SO}_3)^-\text{M}^+$, NE^4E^5 , alkylène- NE^4E^5 ,
 $\text{NE}^4\text{E}^5\text{E}^{6+}\text{X}^-$, alkylène- $\text{NE}^4\text{E}^5\text{E}^{6+}\text{X}^-$, OR^k , SR^k , $(\text{CHR}^i\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}^k$,
 $(\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^4))_y\text{R}^k$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^4))_y\text{R}^k$, halogène, trifluorométhyle, nitro,
 acyle et cyano,

25

où

R^k , E^4 , E^5 et E^6 sont des radicaux identiques ou différents choisis
 parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle,

30

R^1 est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle,

M^+ est un cation,

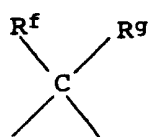
X^- est un anion, et

y est un nombre entier de 1 à 120, ou bien

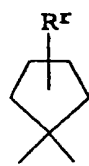
R^7 et R^8 en même temps que l'atome de phosphore et le ou les
 5 éventuels atomes d'oxygène auxquels ils sont liés forment un
 hétérocycle de 5 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2
 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéaryle, où les
 hétérocycle et éventuels groupes condensés présents peuvent
 chacun, indépendamment l'un de l'autre, comporter 1, 2, 3 ou 4
 10 substituants choisis parmi les groupes alkyle, cycloalkyle,
 hétérocycloalkyle, aryle, hétéaryle, $COOR^k$, COO^-M^+ , SO_3R^k , $SO_3^-M^+$,
 NE^4E^5 , alkylène- NE^4E^5 , $NE^4E^5E^{6+}X^-$, alkylène- $NE^4E^5E^{6+}X^-$, OR^k ,
 SR^k , $(CHR^1CH_2O)_yR^k$, $(CH_2N(E^4))_yR^k$, $(CH_2CH_2N(E^4))_yR^k$, halogène,
 trifluorométhyle, nitro, acyle et cyano, où R^k , R^1 , E^4 , E^5 , E^6 , M^+ , X^- et
 15 y sont tels que définis ci-dessus.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications
 précédentes, dans lequel le groupe A^1 est choisi parmi les groupes des
 formules IV.1 à IV.11 :

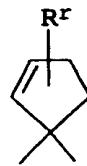
20



(IV.1)



(IV.2)

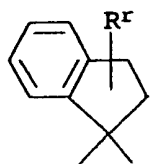


(IV.3)

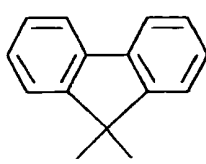


(IV.4)

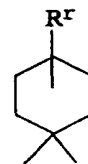
25



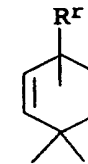
(IV.5)



(IV.6)

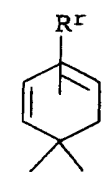


(IV.7)

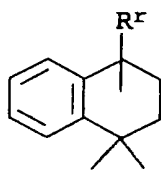


(IV.8)

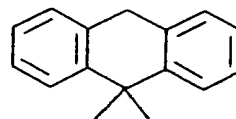
30



(IV.9)



(IV.10)



(IV.11)

5

dans lesquelles :

R^f et R^g représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₄, en particulier du méthyle, et

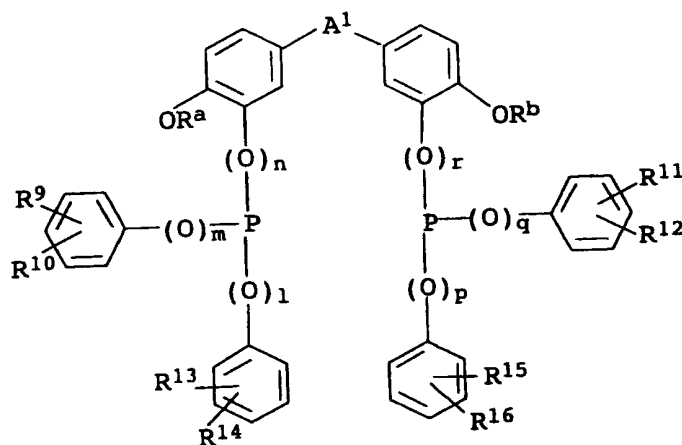
R^f est choisi parmi les groupes alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle, alcoxy, cycloalkyloxy, aryloxy, acyle, carboxyle, alcoxycarbonyle, hydroxy, nitro, cyano, trifluorométhyle, oxo et leurs cétals et NE^7E^8 , où E^7 et E^8 peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle.

10

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications

précédentes, dans lequel le composé de la formule I est choisi parmi les composés des formules I.1 à I.4 :

15



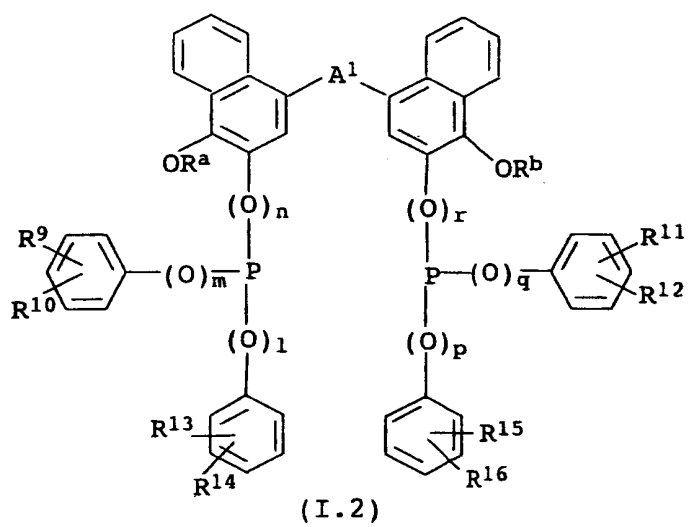
(I.1)

25

30

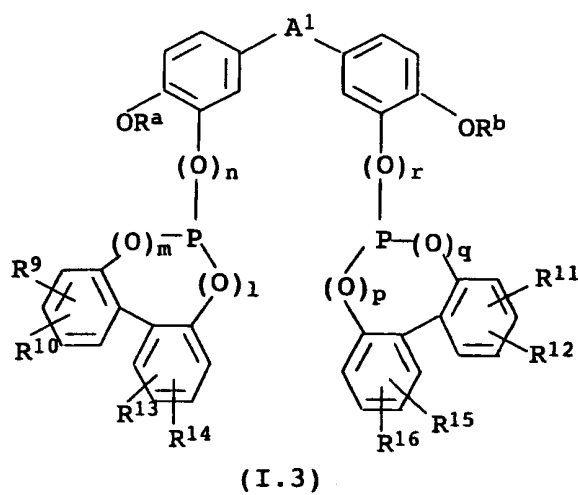
- 43 -

5



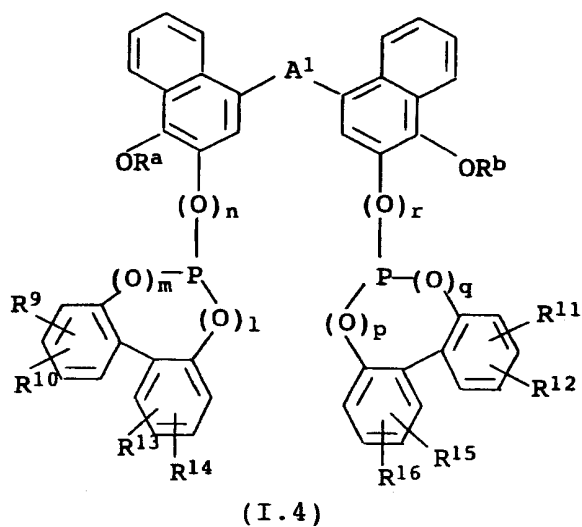
10

15



20

25



30

dans lesquelles :

A^1 est O, S, NR^c , SiR^dR^e ou CR^fR^g , où

5 R^c , R^d , R^e , R^f et R^g sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 , cycloalkyle en C_5-C_8 ou phényle, R^f et R^g en même temps que l'atome de carbone auquel ils sont reliés pouvant également former un carbocycle de 5 à 8 chaînons qui peut de plus être soudé à 1 ou 2 groupes aryle,

10 R^a et R^b représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 ,

15 R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} et R^{16} sont chacun choisis indépendamment parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle, aryle, alcoxy, cycloalcoxy, aryloxy, acyle, halogène, trifluorométhyle, nitro, cyano, carboxyle, alcoxycarbonyle et NE^3E^4 , E^3 et E^4 pouvant être identiques ou différents et représentant chacun un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle, et

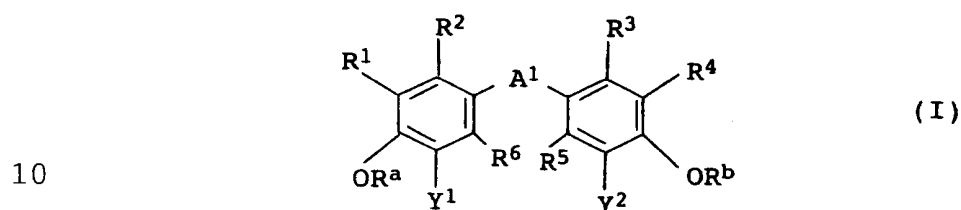
l , m , n , p , q et r sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 0 ou 1.

20 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal du groupe de transition VIII est choisi parmi le cobalt, le ruthénium, l'iridium, le rhodium, le palladium et le platine.

25 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur comprend de plus au moins un ligand additionnel choisi parmi les halogénures, amines, carboxylates, acétylacétonate, arylsulfonates et alkylsulfonates, hydrure, CO, oléfines, diènes, cyclooléfines, nitriles, hétérocycles contenant du N, aromatiques et hétéroaromatiques, éthers, PF_3 , phospholes, phosphobenzènes et les ligands de phosphine, phosphinite, phosphonite, phosphoramidite et
30 phosphite monodentés, bidentés et polydentés.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé insaturé utilisé pour l'hydroformylation est choisi parmi les oléfines linéaires internes et les mélanges d'oléfines comprenant au moins une oléfine linéaire interne.

5 8. Composé de la formule I :



dans laquelle :

A^1 est O, S, NR^c , SiR^dR^e ou CR^fR^g , où

15 R^c , R^d , R^e , R^f et R^g représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle ou hétéryle, où R^f et R^g ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés peuvent également former un carbocycle ou hétérocycle de 3 à 8 chaînons qui peut de plus être condensé à 1, 2 ou 3 groupes cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle et/ou hétéryle,

20 Y^1 et Y^2 sont, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux contenant au moins un atome de phosphore,

25 R^a et R^b sont, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle ou $(CHR^iCH_2O)_xR^h$, où R^h est de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle ou aryle, R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle et x est un nombre entier de 1 à 120, et

30 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéryle, $COOR^h$, COO^+M^+ , SO_2R^h , $(SO_3^-)M^+$, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$, alkylène- $NE^1E^2E^3X^-$, OR^h , SR^h , $(CHR^iCH_2O)_xR^h$,

$(\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^h$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^1))_x\text{R}^h$, halogène, trifluorométhyle, nitro, acyle ou cyano,

où

R^h , E^1 , E^2 et E^3 sont des radicaux identiques ou différents choisis
5 parmi l'hydrogène et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle,

R^i est de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle,

M^+ est un cation,

X^- est un anion, et

x est un nombre entier de 1 à 120, ou bien

10 R^1 et R^2 et/ou R^3 et R^4 en même temps que les atomes de carbone adjacents du noyau benzénique auxquels ils sont liés forment un système cyclique condensé comprenant 1, 2 ou 3 autres cycles.

9. Catalyseur comprenant au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII avec au moins un ligand choisi parmi les
15 composés de la formule I tels que définis dans la revendication 8.

10. Utilisation d'un catalyseur suivant la revendication 9, pour l'hydroformylation, l'hydrocyanatation, la carbonylation ou l'hydrogénation.

ABREGE

**"Procédé d'hydroformylation de composés éthyléniquement
insaturés et catalyseurs utilisés à cet effet"**

Des composés éthyléniquement insaturés sont
5 hydroformylés en présence d'un catalyseur d'hydroformylation
comprenant au moins un complexe d'un métal du groupe de transition VIII
avec au moins un composé contenant du phosphore comme ligand, ce
composé contenant deux groupes qui contiennent des atomes de P et qui
sont liés à un squelette moléculaire provenant du bisphénol A.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8509
BE 200200089

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7) |
|--|--|-------------------------|--|
| Y | EP 0 518 241 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 16 décembre 1992 (1992-12-16) * le document en entier * --- | 1-10 | C07C45/50 C07F9/145 C07F9/50 |
| D,Y | WO 99 65606 A (BASF AG) 23 décembre 1999 (1999-12-23) * le document en entier * ----- | 1-10 | <div data-bbox="1070 1106 1372 1167" style="border: 1px solid black; padding: 2px;">DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)</div> <div data-bbox="1070 1167 1372 1823">C07C C07F</div> |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 19 décembre 2003 | | Beslier, L | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div data-bbox="181 1973 751 2087"> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : arrière-plan technologique</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div data-bbox="751 1973 1372 2087"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div> | | | |

1
EPO FORM 1503.03.82 (FOAC48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8509
BE 200200089

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-12-2003

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 518241 A | 16-12-1992 | BR 9202222 A | 02-02-1993 |
| | | DE 69213567 D1 | 17-10-1996 |
| | | DE 69213567 T2 | 13-02-1997 |
| | | EP 0518241 A2 | 16-12-1992 |
| | | JP 3416956 B2 | 16-06-2003 |
| | | JP 5178779 A | 20-07-1993 |
| | | KR 218841 B1 | 01-09-1999 |
| | | KR 221353 B1 | 15-03-2000 |
| | | SG 42940 A1 | 17-10-1997 |
| | | US 5391801 A | 21-02-1995 |
| | | US 5235113 A | 10-08-1993 |
| | | WO 9965606 A | 23-12-1999 |
| CN 1306458 T | 01-08-2001 | | |
| WO 9965606 A1 | 23-12-1999 | | |
| EP 1089818 A1 | 11-04-2001 | | |
| JP 2002518156 T | 25-06-2002 | | |
| US 6486359 B1 | 26-11-2002 | | |