



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 337**

51 Int. Cl.:
C07C 45/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01901689 .8**

86 Fecha de presentación : **03.01.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1244608**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.10.2002**

54 Título: **Hidroformilación de alcohol alílico.**

30 Prioridad: **06.01.2000 US 478480**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Lyondell Chemical Technology, L.P.**
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike, Suite 238
Greenville, Delaware 19807, US

72 Inventor/es: **Dubner, Walter, S. y**
Shum, Wilfred, Po-sum

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 280 337 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hidroformilación de alcohol alílico.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la hidroformilación de alcohol alílico hasta un producto que comprende principalmente 4-hidroxitbutiraldehído (en la presente invención HBA), usando un catalizador de complejo de rodio y un ligando bidentado de difosfina, tal como un ligando de 2,3-O-(isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-difenilfosfino)-butano (en la presente invención DIOP), que tiene un ángulo de quelación de 100-120 grados, bajo condiciones de reacción en las que se mantiene una concentración en fase líquida relativamente alta de monóxido de carbono durante la reacción.

15 Descripción de la técnica anterior

Se conoce la reacción de alcohol alílico con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno para formar hidroxibutiraldehído; se han empleado diversas formulaciones de catalizador, lo más especialmente un complejo de rodio junto con un ligando de fosfina. Los ligandos de fosfina empleados comúnmente son fosfinas trisustituidas, tales como trifenilfosfina. Las patentes ilustrativas de tales tecnologías incluyen las Patentes de EE.UU. 4.567.305, 4.215.077, 4.238.419, y similares.

La hidroformilación de alcohol alílico hasta hidroxibutiraldehído, usando catalizadores de complejos de rodio y ligando de DIOP se muestra en la técnica, especialmente en las Solicitudes de Patente Japonesa no examinadas (Japan Kokai) 06-279345 y 06-279344.

El butanodiol es preparado comercialmente mediante un procedimiento que implica la hidroformilación de alcohol alílico hasta 4-hidroxitbutiraldehído y la hidrogenación del 4-hidroxitbutiraldehído hasta 1,4-butanodiol (en la presente invención BDO). Usualmente, se forma algo de metilpropanodiol (en la presente invención MPD), un material útil, a partir de metilhidroxipropionaldehído (HMPA), formado también en la hidroformilación. Un inconveniente importante de procedimientos anteriores ha sido la formación de productos de C₃ tales como n-propanol, propionaldehído, y similares, durante la hidroformilación. La formación de estos materiales representa eficazmente una pérdida de rendimiento en el procedimiento, lo que puede tener un efecto adverso importante sobre la economía del procedimiento.

35 Sumario de la invención

Se ha encontrado ahora que la hidroformilación de alcohol alílico usando un catalizador de complejo de rodio, en combinación con un ligando bidentado de difosfina que tiene un ángulo de quelación en el intervalo de 100-120 grados, tal como un ligando de DIOP, a diferencia de sistemas que implican otros ligandos, la concentración de monóxido de carbono (CO) en la mezcla de reacción líquida es crítica, en tanto que reduce la formación indeseable de coproductos de C₃. Específicamente, la concentración de CO debe mantenerse por encima de 4,5 mg.mol/l de líquido de reacción, preferiblemente por encima de 5,0 mg.mol/l, para lograr altas selectividades de 4-hidroxitbutiraldehído.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos son representaciones gráficas que muestran diversos resultados del procedimiento, como función de la concentración de CO en el líquido de reacción. La Figura 1 muestra el efecto del aumento de la concentración de CO sobre la formación indeseable de subproductos de C₃, la Figura 2 muestra el efecto de la concentración de CO sobre la selectividad de la reacción hasta el 4-hidroxitbutiraldehído, y la Figura 3 muestra el efecto de la concentración de CO sobre la razón de productos lineales (HBA) frente a ramificados (HMPA) formados durante la reacción. En cada caso, el DIOP fue el ligando bidentado.

Descripción detallada

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para la hidroformilación de alcohol alílico hasta 4-hidroxitbutiraldehído. De acuerdo con procedimientos conocidos, se emplea un catalizador de complejo de rodio. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 4.238.419, 4.678.857, 4.215.077, 5.290.743, y similares.

Para el procedimiento de la invención, es esencial el uso de un ligando bidentado de difosfina que tenga un ángulo de quelación de 100-120 grados, tal como el ligando DIOP, junto con el catalizador de complejo de rodio. DIOP es 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)-butano, y tiene un ángulo de quelación de 105 grados. Se pueden usar o enantiómeros o mezclas de los enantiómeros. Generalmente, se usa al menos 1 mol de difosfina bidentada por mol de rodio, preferiblemente se usa al menos 1,5 moles de difosfina bidentada por mol de rodio. Se consigue poca ventaja con el uso de 4 o más moles de difosfina bidentada por mol de rodio, el intervalo preferido es aproximadamente 1,5-3 moles de difosfina/mol de rodio.

Además de DIOP, los ligandos bidentados de difosfina adecuados incluyen las difosfinas basadas en xanteno, tales como Xantphos, que es 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)-xanteno, y 2,7-di-*terc*-butil-9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)-xanteno. El Xantphos tiene un ángulo de quelación de 112 grados. Se proporciona información adicional sobre

ES 2 280 337 T3

el ángulo de quelación de ligandos bidentados en “*Designing Ligands with the Right Bite*”, Chemtech, Septiembre de 1998, páginas 27-33.

5 La hidroformilación se lleva a cabo haciendo pasar una mezcla gaseosa de CO/H₂ a través de un líquido de reacción comprendido por alcohol alílico y el sistema catalizador en las condiciones de reacción. Usualmente, se usa un disolvente, tal como un hidrocarburo aromático. Son preferidos benceno, tolueno y xilenos. Generalmente, son útiles concentraciones de alcohol alílico en el intervalo de aproximadamente 5-40% en peso en el disolvente, se ha encontrado que las concentraciones inferiores, en el intervalo de 5-10% favorecen mayores razones de producto lineal frente a producto iso. Generalmente, pueden emplearse mezclas gaseosas que tienen razones molares de H₂/CO en el intervalo desde 10/1 hasta aproximadamente 1/2. El uso de cantidades relativas inferiores de hidrógeno, por ejemplo, desde 5/1 hasta aproximadamente 1/1 moles de H₂/CO es especialmente útil; a las mayores concentraciones de hidrógeno tiende a producirse algo de formación de subproductos.

15 El efecto considerable de la concentración de CO en el líquido de reacción sobre la formación indeseable de subproductos de C₃ se ilustra en la Figura 1 adjunta. Puede verse en la representación gráfica de la Figura 1 que la formación de productos indeseables de C₃ aumenta muy claramente con las concentraciones inferiores de CO en el líquido de reacción.

20 La Figura 2 es una representación similar de la selectividad de la reacción hasta 4-hidroxitbutiraldehído como función de la concentración de CO en el líquido, y puede verse que la selectividad de 4-hidroxitbutiraldehído aumenta rápidamente hasta nivelarse a la mayor concentración de CO, por ejemplo, a concentraciones de CO por encima de aproximadamente 8 mg.mol/l.

25 En la hidroformilación de alcohol alílico, la producción de 4-hidroxitbutiraldehído lineal es preferida frente al producto ramificado o iso, el metilhidroxipropionaldehído (HMPA). Una ventaja adicional de la presente invención puede verse en referencia a la Figura 3, que es una representación gráfica de la razón de producto lineal/iso como función de la concentración de CO en el líquido de reacción. Puede verse que la razón lineal/iso aumenta con concentraciones crecientes de CO en el líquido de reacción, alcanzando una meseta relativa con concentraciones de CO por encima de aproximadamente 8 mg.mol/l.

30 De acuerdo con la presente invención, la hidroformilación de alcohol alílico se lleva a cabo usando un catalizador de complejo de rodio y el ligando bidentado de difosfina, de tal modo que el valor de [CO]_{liq.}, definido mediante la fórmula (I), proporcionada a continuación, se mantiene por encima de 4,5 mg.mol/l en sustancialmente toda la zona de reacción en la que se desarrolla la hidroformilación:

$$(1) \quad [CO]_{liq} = (31.49 - 0.179T + 3.309 \times 10^{-4} T^2) P_{CO} - \alpha \frac{\mu}{T} 0.5 \frac{r_{CO}}{K_v}$$

45 en la que T es la temperatura de reacción (°K), y se selecciona para que esté dentro del intervalo de 323°K a 353°K (temperatura absoluta), P_{CO} es la media logarítmica (en atmósferas, absolutas) entre la presión parcial de monóxido de carbono en el gas de alimentación que entra en el reactor en el que se lleva a cabo la reacción de hidroformilación, y la presión parcial de monóxido de carbono en el gas efluente que abandona dicho reactor, y está dentro del intervalo de 0,01 a 3,0 atmósferas absolutas, α es 3.500 para los casos en los que se lleva a cabo agitación mecánica dentro del reactor, y 1.200 para todos los otros casos, μ es la viscosidad (centipoises, cP) de la mezcla de reacción a la temperatura de reacción, y se selecciona para estar dentro del intervalo de 0,1 a 4,0 cP, r_{CO} es la velocidad (mol/l-h) de consumo de monóxido de carbono en la reacción de hidroformilación, y se selecciona para estar dentro del intervalo desde 0,001 hasta 10 mol/l-h, y K_v es la velocidad (mmol/l-h) de absorción de oxígeno en agua, como se determina por separado desde, e independientemente de, la reacción de hidroformilación, mediante la determinación de la velocidad de oxidación de una disolución acuosa de sulfito sódico con aire a 25°C, a la presión de funcionamiento en el reactor que ha de usarse para la reacción de hidroformilación, y está típicamente dentro del intervalo de 5 a 500 mmol/l-h, a condición de que en los casos en los que el reactor en el que se lleve a cabo la reacción de hidroformilación comprenda una pluralidad de cámaras de reacción, cada cámara de reacción se considere como un único reactor, y las constantes y variables anteriores deben seleccionarse consecuentemente para cada cámara de reacción.

60 El valor de [CO]_{liq.} definido por la fórmula (I) anterior se considera relacionado estrechamente con la cantidad de monóxido de carbono presente en la mezcla de reacción. Manteniendo el valor de [CO]_{liq.} por encima de 4,5 mg.mol/l, es posible llevar a cabo la hidroformilación continua de alcohol alílico para formar 4-hidroxitbutiraldehído de una manera altamente selectiva.

65 La velocidad de consumo de monóxido de carbono, expresada mediante r_{CO} en la fórmula (I) anterior, puede determinarse fácilmente midiendo el caudal del gas de alimentación que entra en el reactor de alimentación y el del gas efluente que abandona dicho reactor, así como la concentración de monóxido de carbono en el gas de alimentación

ES 2 280 337 T3

y la del gas efluente. El valor de esta r_{CO} puede determinarse también a partir de la velocidad de alimentación del alcohol alílico en el reactor de hidroformilación, la concentración de alcohol alílico sin reaccionar en la mezcla de reacción, y la selectividad de la reacción de hidroformilación (selectividad total frente a HBA y HMPA).

5 El valor de K_v se determina midiendo, independientemente de, y por separado de, la reacción de hidroformilación, la velocidad de oxidación de una disolución acuosa de sulfito sódico con aire a 25°C en el mismo reactor que ha de usarse para dicha reacción de hidroformilación, o en un reactor del mismo tipo. El método de medición para este propósito ya está establecido, y los detalles pueden encontrarse, por ejemplo, en *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 48, N° 12, páginas 2209-2122 (1956). Este valor de K_v depende del método de suministrar el gas de alimentación, 10 y de la forma del reactor de hidroformilación, y está sujeto también a la influencia de la potencia de agitación del reactor, la forma del impulsor, el método de distribución del gas de alimentación, etcétera. Por lo tanto, al hacer la determinación del valor de K_v , es necesario por supuesto emplear las mismas condiciones que las condiciones de la reacción de hidroformilación, excepto que el mismo reactor que ha de usarse en la hidroformilación, o un reactor de la misma construcción, se carga con una disolución acuosa de sulfito sódico, y que dicho reactor se alimenta con aire, en 15 lugar de con el gas mixto de hidrógeno-monóxido de carbono, a la misma velocidad lineal que en las condiciones de la reacción de hidroformilación, manteniendo la temperatura del interior a 25°C, a presión atmosférica. La medición para determinar el valor de K_v para el reactor de hidroformilación, puede llevarse también a cabo usando un reactor del mismo tipo que el reactor de hidroformilación, pero de tamaño más pequeño.

20 El valor de α es de 3.500 en los casos en los que la agitación mecánica se lleva a cabo dentro del recipiente de la reacción de hidroformilación, por medio de un impulsor o similar, mientras que es de 1.200 en los casos en los que no se lleva a cabo agitación mecánica, por ejemplo, en el caso de una columna de burbujas.

25 El valor de μ , que es la viscosidad de la mezcla de reacción a la temperatura de reacción, puede determinarse mediante métodos convencionales.

30 En la presente invención, se requiere seleccionar los valores de T , P_{CO} , α , μ , r_{CO} , y K_v , de forma interrelacionada dentro de los intervalos respectivos especificados anteriormente en la presente invención, de tal modo que el valor de $[CO]_{liq.}$ definido por la fórmula (I) pueda mantenerse por encima de 4,5 mg.mol/l, y preferiblemente por encima de aproximadamente 5,0 mg.mol/l, en sustancialmente toda la zona en la que se desarrolla la reacción de hidroformilación. Tomando las medidas anteriores pueden producirse efectos considerablemente mejorados, tales como los mencionados anteriormente. Si el valor de $[CO]_{liq.}$ es inferior a 4,5 mg.mol/l, la velocidad de formación de subproductos indeseables tiende a aumentar, y la velocidad de la reacción deseada tiende a disminuir, por lo tanto el rendimiento de 4-hidroxibutiraldehído tiende a disminuir. En ese caso, la vida del catalizador de complejo de rodio puede también 35 acortarse.

40 En los procedimientos de la técnica anterior en los que se usó la condensación del complejo de rodio y ligando de DIOP, por ejemplo, las Solicitudes de Patente Japonesa no examinadas (Japan Kokai) 06-279344 y 06-279345, se usaron valores máximos de $[CO]_{liq.}$ de aproximadamente 4,3 mg.mol/l. Se usan concentraciones superiores de CO de acuerdo con la presente invención.

También es ventajoso regular la concentración de hidrógeno en la fase líquida de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$45 \quad [H_2]_{liq} = (-2.79 + 9.22 \times 10^{-3} T + 3.27 \times 10^{-5} T^2) P_{H_2} - \alpha \frac{(\mu)}{T} 0.5 \frac{(P_{H_2})}{K_v}$$

50 en la que $[H_2]_{liq.}$ es la concentración en mmol/l, T es en grados Kelvin, P_{H_2} son medias logarítmicas de presiones parciales de hidrógeno usando la composición del gas de entrada y salida en atmósferas, α es 3332, μ es la viscosidad de la disolución de reacción en cP, r es la velocidad de reacción en mol/l-h, y K_v es la velocidad de absorción de oxígeno en agua, como se mide independientemente mediante un ensayo normal con sulfito sódico, en unidades de mmol/l-h. 55

A modo de ilustración, se llevaron a cabo una serie de experimentos de hidroformilación de alcohol alílico, como sigue:

60 Se alimentó continuamente un reactor agitado con buen mezclamiento una disolución de catalizador comprendida por rodio y ligando de DIOP, junto con alcohol alílico, monóxido de carbono e hidrógeno. Pueden variarse independientemente la concentración de rodio y DIOP en la disolución de catalizador, para lograr la velocidad deseada de reacción, pero el objetivo debe ser una concentración mínima de DIOP/Rh de entre 1 y 1,5 de relación molar. Pueden estar presentes otros ligandos tales como trifenilfosfina (TPP) y difenilfosfina (DPB). Las concentraciones de rodio y DIOP se determinaron en la disolución de catalizador que alimentaba el reactor. También mostraron ser sustitutos eficaces del DIOP otros ligandos bidentados de fosfina, tales como Xantphos, con ciertos factores de "ángulo de quelación" (superior a 100°). 65

ES 2 280 337 T3

Se alimentó independientemente el reactor con monóxido de carbono, hidrógeno y un gas inerte, para lograr un control independiente de sus concentraciones respectivas. Este control de flujo, junto con la presión total de reacción, determinaron las respectivas presiones parciales del gas de alimentación.

5 La reacción puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de temperaturas, para lograr la velocidad deseada de reacción. Para este trabajo, la temperatura se mantuvo a 63°C (145°F). Se retiró continuamente el producto líquido del reactor, para determinar la velocidad de reacción y la selectividad del producto, y se tomaron muestras de gases para determinar la composición del gas de salida.

10 Usando estos análisis, se utilizaron técnicas habituales para desarrollar correlaciones entre la composición de los gases disueltos y la selectividad del producto, para la reacción de hidroformilación de alcohol alílico.

La Tabla 1 muestra resultados de experimentos llevados a cabo usando este procedimiento experimental y técnica analítica.

15

TABLA 1

Experimentos con DIOP

20

P_{CO} (kPa (psia))	P_{H_2} (kPa (psia))	$[CO]_{liq.}$ (mmol/l)	$[H_2]_{liq.}$ (mmol/l)	Rh (ppm)
21(3)	117(27)	1	6,5	142
55(8)	207(30)	3,8	7,2	115
55(8)	179(26)	4	6,3	145
83(12)	200(29)	6,5	7,3	160
76(11)	97(14)	6,5	3,5	160
16(17)	145(21)	10	5,5	172
117(27)	303(44)	15	11	190
193(28)	828(120)	15	31	190
359(52)	634(92)	30	24	200

25

30

35

40

TABLA 1 (continuación)

45

DIOP (% en peso)	K (h^{-1})	L/i	HBA (% en moles)	C_3 (% en moles)
0,21	6,5	2,8	64	10
0,09	6,5	4,4	77	3
0,21	5,5	4,0	76	2
0,21	3,5	5,8	82	0,5
0,21	1,8	6,0	83	0,3
0,26	1,9	6,2	84	0,3
0,21	2,6	6,4	84	0,2
0,18	4,0	6,3	83	1,5
0,16	2,3	6,4	84	0,2

50

55

60

65

ES 2 280 337 T3

Los resultados proporcionados anteriormente se presentan gráficamente, junto con datos de pruebas análogas, en las figuras adjuntas, e ilustran claramente las ventajas de la invención. En la Tabla anterior, las tres primeras pruebas son con concentraciones de CO muy por debajo del límite inferior de 4,5 mmol/l de la presente invención, y de este modo son comparativas.

Se llevaron a cabo experimentos adicionales de hidroformilación con otros ligandos bidentados de difosfina que tenían un ángulo de quelación de 100-120 grados. El experimento, en cada caso, fue una prueba discontinua llevada a cabo con tolueno como disolvente, y se realizó a 65°C hasta completación. La concentración de rodio fue de 200 ppm en todas las pruebas. En las pruebas 2-1, 2-3, 2-4 y 2-5, la razón molar de ligando frente a rodio fue de 4:1, en las otras pruebas la razón fue de 2:1. La presión total fue de 2710 kPa (300 psig), excepto para las pruebas 2-2, 2-6 y 2-11 (1480 kPa (200 psig)), y la prueba 2-12 (929 kPa (120 psig)). La concentración de alimentación de alcohol alílico en tolueno fue de 17,8% en peso para las pruebas 2-1, 2-2, 2-4, 2-8, 2-11 y 2-12, 6,3% en peso para las pruebas 2-3, 2-5, 2-6 y 2-10, 23% en peso para la prueba 2-7, y 9,8% en peso para la prueba 2,9. En todos los casos, la concentración de CO en la fase líquida fue superior a 4,5 mg.mol/l.

La Tabla siguiente muestra los resultados obtenidos.

TABLA 2

Prueba	Ligando (% en peso)	P _{CO} (kPa (psia))	P _{H₂} (kPa (psia))
2-1	0,30	986(143)	986(143)
2-2	0,15	641(93)	641(93)
2-3	0,30	986(143)	986(143)
2-4	0,58	986(143)	986(143)
2-5	0,58	986(143)	986(143)
2-6	0,14	641(93)	641(93)
2-7	0,22	986(143)	986(143)
2-8	0,22	986(143)	986(143)
2-9	0,22	986(143)	986(143)
2-10	0,22	986(143)	986(143)
2-11	0,22	641(93)	641(93)
2-12	0,22	365(53)	365(53)

ES 2 280 337 T3

TABLA 2 (continuación)

Prueba	Relación I/i	% de HBA	C ₃ (% en moles)
2-1	10	88,4	2,8
2-2	8,5	87,1	2,7
2-3	16,7	91,0	3,5
2-4	8,8	87,5	2,6
2-5	13,4	89,9	3,4
2-6	7,7	87,4	1,2
2-7	6,7	86,3	0,9
2-8	7,1	87,2	0,5
2-9	7,6	87,8	0,7
2-10	8,2	88,4	0,8
2-11	6,8	86,7	0,5
2-12	6,6	86,4	0,6

En las pruebas 2-1 a 2-3, el ligando usado fue 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)-xanteno (Xantphos con un ángulo de quelación de 112 grados). En las pruebas 2-4 y 2-5, el ligando usado fue 2,7-di-*terc*-butil-9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)-xanteno, con un ángulo de quelación de aproximadamente 112 grados. En la prueba 2-6, el ligando usado fue bis(2-(difenilfosfino)fenil)éter (DPEphos, con un ángulo de quelación de 102 grados). En las pruebas 2-7 a 2.12, el ligando usado fue DIOP.

De los datos anteriores, se demuestran las razones sumamente altas de producto lineal/iso. Se cree que los sistemas catalíticos empleados en las pruebas 2-1 a 2-6 son nuevos para la hidroformilación de alcohol alílico.

Ejemplos Comparativos

Haciendo referencia a la Solicitud de Patente Japonesa no examinada (Japan Kokai) 06-279344, Tabla 1, la concentración de CO en fase líquida se calculó usando la concentración de CO de entrada en vez de la concentración media logarítmica de la ecuación anterior. Obsérvese que esto proporciona un valor mayor para la concentración de CO en fase líquida que la concentración media logarítmica. La concentración de CO calculada para cada uno es de 4,33 mg.mol/l, muy por debajo del límite inferior especificado de acuerdo con la presente invención. Puede verse en los datos presentados que la reproducibilidad de las pruebas se deteriora después de solamente dos repeticiones.

REIVINDICACIONES

5 1. En un procedimiento para la hidroformilación de alcohol alílico por reacción con una mezcla de CO e hidrógeno en fase líquida, en presencia de un catalizador comprendido por un complejo de rodio y un ligando bidentado de difosfina, teniendo dicho ligando un ángulo de quelación de 100-120 grados, la mejora que comprende mantener la concentración de CO en la fase líquida por encima de 4,5 mg.mol/l durante la hidroformilación.

10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la concentración de CO en la fase líquida se mantiene por encima de 5,0 mg.mol/l durante la hidroformilación.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ligando bidentado de difosfina es 2,3-O-(isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-difenilfosfino-butano).

15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ligando bidentado de difosfina es 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)-xanteno, Xantphos.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ligando bidentado de difosfina es 2,7-di-*terc*-butil-9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)-xanteno.

20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ligando bidentado de difosfina es bis(2-(difenilfosfino)fenil)éter.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

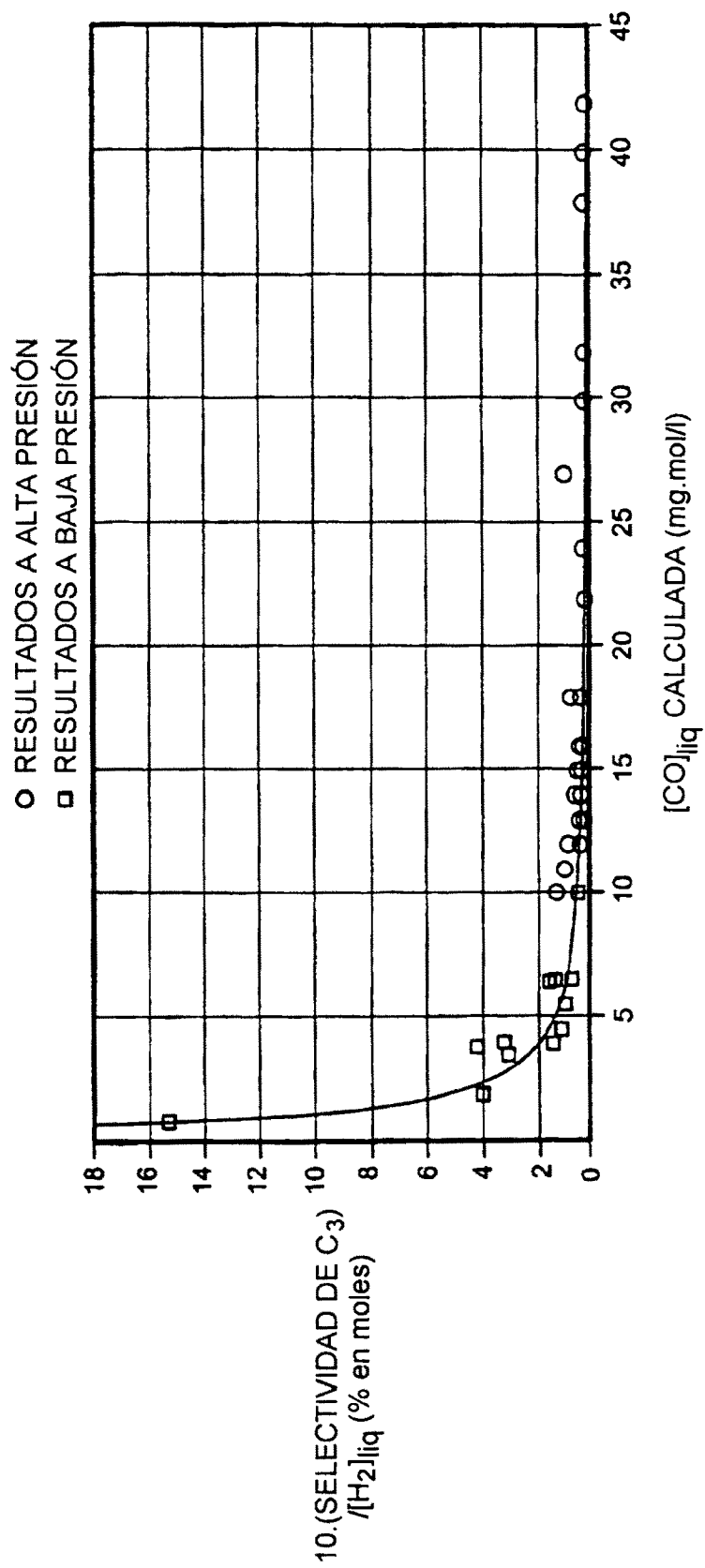


FIG. 2

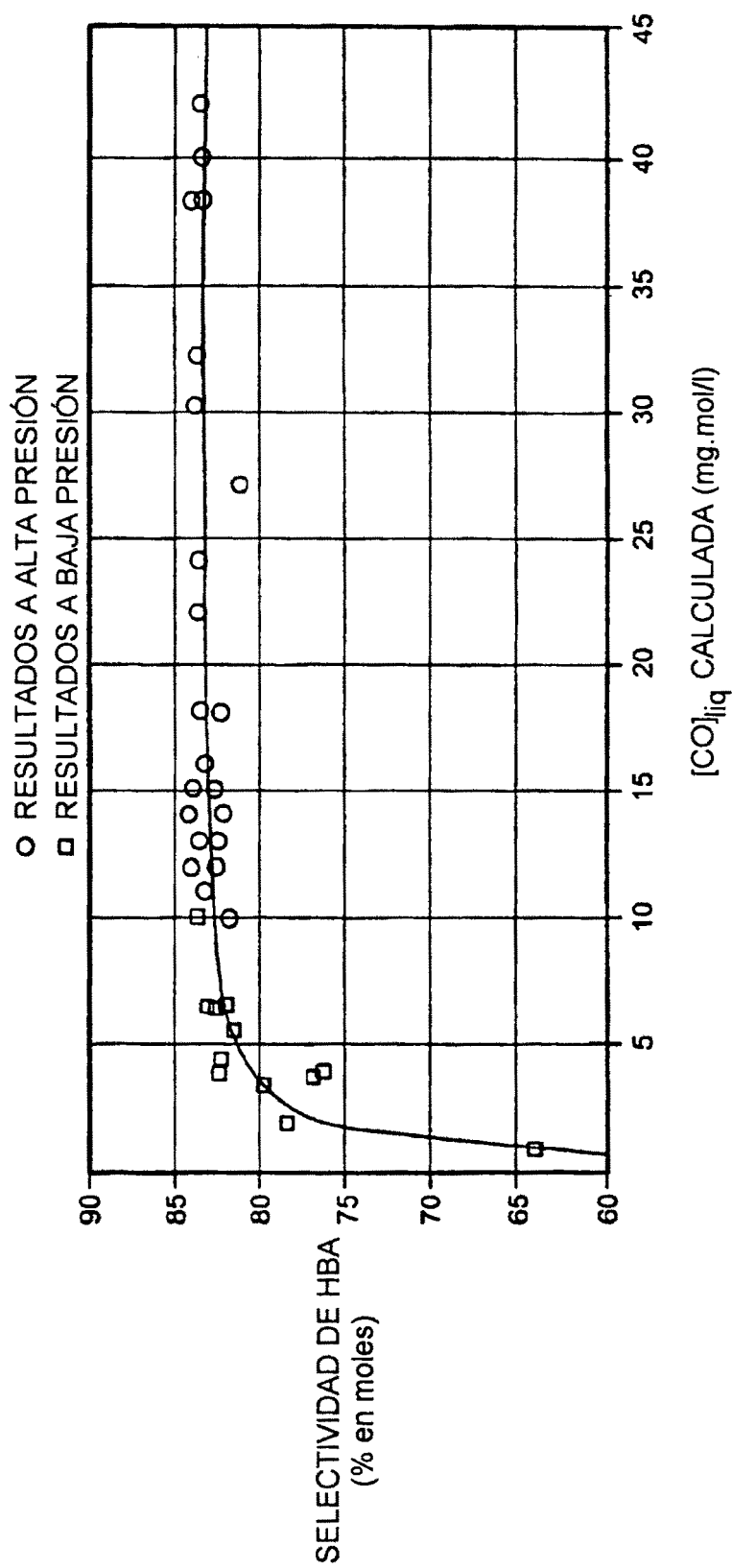


FIG. 3

