

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

137 016

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 82 06 28 /P. 237143/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 84 01 02

Opis patentowy opublikowano: 1987 10 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁹ C 07 F 15/00
C 07 C 45/50

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: UNION CARBIDE CORPORATION, Danbury
/Stany Zjednoczone Ameryki/

SPOSÓB WYTWARZANIA KOMPLEKSOWYCH MONO- β -KETOENOLANÓW KARBONYLOTRIORGANOFOSFORORODU /I/

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kompleksowych mono- β -ketoenolanów karbonylotriorganofosfororodu /I/ z kompleksowego chlorowcówkarbonylobis/triorganofosfororodu /I/.

Kompleksy takie znajdują zastosowanie jako katalizatory w procesie hydroformylowania. Określenie hydroformylowania oznacza ogólnie reakcję olefiny z wodorem i tlenkiem węgla, prowadzącą do wytworzenia aldehydu.

Opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 3 527 809 wydany na rzecz Pruett i in. ujawnia ulepszony sposób hydroformylowania katalizowany rodem, prowadzący do otrzymania produktu o wysokim stosunku ilości aldehydów o normalnym łańcuchu do aldehydów o rozgałęzionym łańcuchu. Sposób ten okazał się bardzo korzystny pod względem handlowym. Polega on na tym, że do środowiska reakcyjnego dodaje się pewne kompleksy rodowe, stanowiące prekursory katalizatora. Można np. dodawać do środowiska reakcyjnego acetyloacetonian dikarbonylorodu /I/ /Rh/CO₂/acac, który przekształca się następnie w aktywny katalizator, albo np. acetyloacetonian karbonylo/trifenylofosfino/rodu /I/, zwany dalej kompleksem I.

Podstawowy sposób hydroformylowania Pruett i in. był następnie poddawany różnym ulepszeniom, które polegały np. na usuwaniu wytworzonego aldehydu przez zawracanie gazu do obiegu /opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 4 247 486/, na wprowadzaniu ligandu alkilodiarilofosfiny do środowiska reakcyjnego /opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 4 260 828/ lub na stosowaniu katalizatora rodowego w rozpuszczalniku stanowiącym produkt kondensacji /opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 4 148 830/.

Wiadomo, że kompleksowy katalizator rodowy stosowany dłuższy czas w powyższych procesach hydroformylowania traci aktywność, to jest staje się częściowo zdezaktywowany. Ze względu na wysoki koszt rodu opracowano szereg metod mających na celu

utrzymanie poziomu aktywności katalizatora oraz reaktywowanie zdezaktywowanego katalizatora.

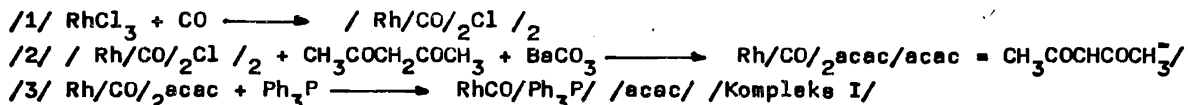
Z opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 4 297 239 znany jest sposób zateżenia wyczerpanego środowiska reakcji hydroformylowania, przez zastosowanie techniki destylacji w wyparce warstewkowej. Powstający koncentrat kompleksu rodowego, zwłaszcza po dodatkowej obróbce powietrzem, stanowi aktywny prekursor katalizatora.

Koncentrat kompleksu rodowego może być alternatywnie traktowany sposobem przedstawionym w opisie patentowym St.Zjedn.Am. nr 4 363 764. Sposób ten polega na traktowaniu wstępnym destylowanego koncentratu kompleksu rodowego źródłem jonu chlorowcowego, źródłem tlenu węgla i wolnym ligandem triorganofosforowym, w celu wytworzenia kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodu/I/, zwanego dalej "Kompleksem II". W opisie patentowym St.Zjedn.Am. nr 4 363 764 wskazano ponadto, że jeżeli Kompleks II poddaje się reakcji z czynnikiem redukującym stanowiącym wodorok metalu oraz z wolnym ligandem triorganofosforowym bez izolowania kompleksu II z mieszaniny produktów, otrzymuje się kompleksowy wodorokarbonylotristriorganofosforo/rod /I/, nadający się do stosowania jako prekursor katalizatora do reakcji hydroformylowania. Pomimo wskazania, że Kompleks II znajduje zastosowanie jako źródło materiału na prekursor katalizatora, to jednak nie ujawniono żadnego sposobu wytwarzania prekursora w postaci kompleksu β -ketosenolanu rodu.

Opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 4 021 463 ujawnia sposób wytwarzania Kompleksu II na drodze traktowania pozostałości po destylacji mieszaniny po hydroformylowaniu wodnym roztworem kwasu nieorganicznego i nadtlenu w celu przekształcenia rodu w rozpuszczalną w wodzie sól, która przechodzi do fazy wodnej, następnie przez zmieszanie otrzymanego roztworu soli z rozpuszczalnikiem, trzeciorzędową fosfiną i kwasem chlorowcowodorowym lub halogenkiem metalu i następnie przereagowanie wodnego roztworu z tlenkiem węgla lub z donorem tlenu węgla. Powyższy opis patentowy ujawnia również fakt, że kompleksowy wodorokarbonylotris/triorganofosfino/rod /I/, będący aktywnym prekursorem katalizatora, może być wytwarzany przez jednoczesne poddanie wyjściowego wodnego roztworu warunkom uwodorniania lub przez poddanie roztworu rozpuszczalnikowego związku, zawierającego chlorowiec oraz dodatkowo fosfinę, warunkom uwodorniania.

Opis patentowy St.Zjedn.Am. nr 4 113 754 ujawnia sposób wytwarzania kompleksowego chlorokarbonylobis/triorganofosfino/rodu /I/ /"Kompleks II A"/ za pomocą traktowania pozostałości po destylacji mieszaniny po hydroformylowaniu tlenowymi kwasami nieorganicznymi oraz nadtlenkami w celu wytworzenia wodnego roztworu soli rodu, który następnie traktuje się kationem. Skompleksowane jony rodu następnie eluują się kwasem chlorowcowodorowym i otrzymany roztwór poddaje się reakcji w obecności rozpuszczalnika organicznego, rozpuszczalnego w wodzie, z fosfiną trzeciorzędową i tlenkiem węgla w celu wytworzenia Kompleksu II A. Opis ten ujawnia ponadto, że jeżeli tę ostatnią reakcję prowadzi się w warunkach uwodorniania, tworzy się wodorokarbonylotris/triorganofosfino/rod I.

Znane są różne sposoby wytwarzania kompleksowych mono- β -ketosenolanów karbonylotriorganofosfororodu/I/. Tak np. publikacja "Dicarbonyl- β -diketonato and Related Complexes of Rhodium /I/", Bonati i Wilkinson, J.Chem.Soc., 3156 /1964/ ujawnia sposoby obejmujące następujące reakcje:



Japoński opis patentowy nr 75/53293 również ujawnia wyżej podaną reakcję /3/. Ponadto, publikacja "Preparation and Reactivity of Some Halogen Bridged Complexes of Rhodium /I/" Barlex, Hacker i Kemmitt, J. of Organometallic Chemistry, 43 /1972/, 425 ujawnia następującą reakcję wytwarzania Kompleksu I:



Ujawnia on również łatwą konwersję kompleksu I i analogicznych związków w kompleksowy chlorowcokarbonylo/triorganofosfino/rod /II/ przez reakcję ich z chlorowcowodami.

Tak więc nie został dotychczas opisany sposób wytwarzania żadnych kompleksowych mono- β -ketoenolanów karbonylotriorganofosforodu /I/ np. Kompleksu I/ bezpośrednio z kompleksowego chlorowcokarbonylobis /triorganofosforo/rodu /I/ /Kompleks II/. Wytwarzanie Kompleksu I z $\text{RhCOCl} / \text{PPh}_3 /_2$ może być hipotetycznie przedstawione przez reakcję /5/ /przemieszczenie chlorku i trifenylfosfiny z $\text{RhCOCl} / \text{PPh}_3 /_2$ za pomocą anionu acetyloacetonianowego/:



Jednakże, o ile reakcje przemieszczania chlorku koordynacyjnie związanego w celu wytwarzania pewnych pochodnych acetyloacetonianów metalu są znane i opisane w literaturze /"Metal β -Diketonates and Allied Derivatives", Mehrota et.al., Academic Press, 1978, 18/, to stwierdzono obecnie, że reakcja /5/ nie przebiega wcale lub przebiega powoli osiągając niską konwersję Kompleksu I /patrz przykład II poniżej/.

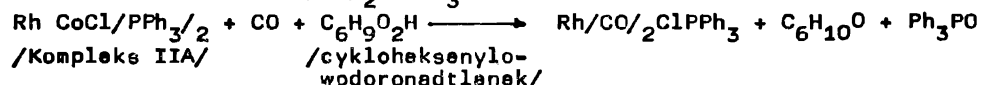
Faktem jest, że nie tylko $\text{RhCOCl} / \text{PPh}_3 /_2$ jest niezbyt dobrym substratem dla przemieszczenia chlorku za pomocą anionu acetyloacetonianowego, lecz także wiadomo, że jedynie z małymi wyjątkami, anionowe przemieszczenie chlorku z $\text{RhCOCl} / \text{PPh}_3 /_2$ przebiega źle albo wcale. Według znanych sposobów wytwarzania produktów przemieszczenia anionowego w $\text{RhCOCl} / \text{PPh}_3 /_2$, związek ten najpierw przekształca się w $\text{RhCOF} / \text{PPh}_3 /_2$ lub w $\text{RhCO} / \text{ClO}_4 / \text{PPh}_3 /_2$ /"Fluoro Complexes of Rhodium /I/ and Iridium /I/", Vaska and Peone, Inorganic Syntheses, Parrshall, Mc Graw-Hill, 1974/.

Znanych jest wiele metod utleniania trzeciorzędowych fosfin występujących tak w stanie wolnym jak i w stanie skoordynowanym. Jednakże, nieznana była dotychczas metoda wytwarzania kompleksowych β -ketoenolanów rodu /I/, w której wcześniejsze lub jednoczesne utlenianie skoordynowanej fosfiny trzeciorzędowej ułatwia podstawienie skoordynowanego halogenku β -ketoenolanem w celu wytworzenia wymienionego kompleksowego β -ketoenolanu. Różne znane sposoby utleniania trzeciorzędowych fosfin /wolnych lub skoordynowanych/ opisane są w następujących publikacjach.

Praca "Tertiary Phosphine Oxides" /Hays i Peterson/, stanowiąca rozdział 6 w Organic Phosphorus Compounds, t.3, Kosolapoff and Maier/ ujawnia sposób utleniania wolnych trzeciorzędowych fosfin w celu wytwarzania tlenków fosfin za pomocą różnych czynników utleniających takich jak tlen, związki nadtlenowe, epoksydy olefin, tlenki azotu, tlenki siarki oraz standardowe nieorganiczne utleniacze. Hays i in. również ujawniają specyficzne zastosowanie wodoronadtlenków tert-butyl w celu utleniania wolnych trzeciorzędowych fosfin.

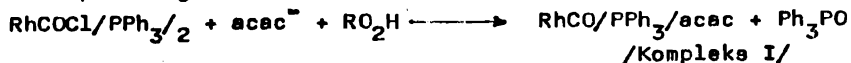
Przegląd literatury i patentów "Tertiary Phosphines as Catalysts" /M.K.Moran, M & T.Chemicals, Inc., 1975/ ujawnia sposoby utleniania wolnych trialkilofosfin za pomocą kwasu azotowego, wodnego roztworu nadmanganianu potasu, nadtlenku wodoru, chlorku żelazowego, epoksydów olefin oraz cyklicznych węglanów w celu wytwarzania tlenków trialkilofosfin.

Praca "In situ High Pressure, High Temperature Spectrophotometric Studies of the Chlorocarbonylbis/triphenylphosphine/-rhodium /I/ Hydroformylation catalyst Activated by Hydroperoxides", Tinker and Morris, J.Organometallic Chem. 52, 1973, C 55 opisuje, między innymi, że w obecności jednego równoważnika organicznego wodoronadtlenku /cykloheksenylo-wodoronadtlenku/ 1 w warunkach hydroformylowania, $\text{RhCOCl} / \text{PPh}_3 /_2$ przekształca się w cis- $\text{Rh} / \text{CO} /_2 \text{ClPPh}_3$:



Reakcja powyższa ilustruje proces podstawiania kompleksu II A, ułatwiony przez przeniesienie tlenu, w którym obojętny ligand trifenylfosfiny ulega zastąpieniu /i utlenieniu/, przy czym na jego miejsce zostaje podstawiony inny obojętny ligand, CO.

Z powyższej reakcji nie można było jednak oczekiwać, że w obecności czynnika przenoszącego tlen i ligandu anionowego podstawienie rodnika chlorowego w Kompleksie II A przebiegnie w ten sposób, że powstanie Kompleks I:



Znane było zarówno ekstensywne jak i ekskluzywne stosowanie N-tlenku trimetyloaminy w charakterze promotora zastępowania skoordynowanego CO w karbonylkach metalu innymi obojętnymi ligandami, między innymi trzeciorzędowymi fosfinami, na drodze wcześniejszego lub jednoczesnego utleniania skoordynowanego CO /Blumer, Barnett and Brown, J.Organometallic Chem., 173 /1979/, 71-76 oraz cytowane tam publikacje/. Jednakże, żadna z tych publikacji nie ujawnia ani nie sugeruje zastosowania N-tlenku trimetyloaminy w kontekście sposobu według niniejszego wynalazku, mianowicie w celu promotowania zastępowania skoordynowanego anionu w karbonyliku metalu za pomocą uprzedniego lub jednoczesnego utleniania skoordynowanego ligandu fosfiny trzeciorzędowej.

Tak więc celem wynalazku było opracowanie sposobu wytwarzania kompleksowych mono- β -ketoenolanów karbonylotriorganofosfororodu /I/ z kompleksów chlorowcokarbonylobis/triorganofosfororodu /I/.

Stwierdzono, że kompleksowe mono- β -ketoenolany karbonylotriorganofosfororodu /I/, które można stosować jako prekursor katalizatora w procesie hydroformylowania /zwłaszcza w procesie opisanym przez Pruett'a i in./ otrzymuje się przez reakcję kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosfororodu /I/, ze źródłem β -ketoenolanu oraz czynnikiem przenoszącym tlen.

Sposób według wynalazku polega na reakcji kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosfororodu /I/, korzystnie chlorowcokarbonylobis/triarylo - zwłaszcza trójfenylofosfino/rodu /I/, ze źródłem β -ketoenolanu oraz czynnikiem przenoszącym tlen, przy czym reakcja ta prowadzi do powstania kompleksowego mono- β -ketoenolanu karbonylotriorganofosfororodu /I/.

Substancję wyjściową, kompleksowy chlorowcokarbonylobis/triorganofosfororod /I/, korzystnie otrzymuje się z koncentratu kompleksu rodowego pochodzącego z wyczerpanego środowiska reakcyjnego hydroformylowania. Taki koncentrat kompleksu rodowego można otrzymać dowolnym konwencjonalnym sposobem lub kombinacją sposobów, prowadzących do uzyskania koncentratu rodowego kompleksu składającego się zasadniczo z od około 0,1 do około 30 % wagowych wyczerpanego środowiska reakcyjnego hydroformylowania.

Koncentrat otrzymuje się sposobem polegającym na zateżeniu wyczerpanego środowiska reakcyjnego tak, aby zatrzymując większą część zawartości rodu z częściowo zdeaktywowanego kompleksowego katalizatora rodowego zawartego w tym środowisku, usunąć co najmniej zasadniczo wszystkie produkty aldehydowe zawarte w tym środowisku, co najmniej 50 % wagowych wyżej wrzących produktów ubocznych, zawartych w tym środowisku i mających temperaturę wrzenia poniżej temperatury wrzenia wolnego ligandu triorganofosforowego, zawartego w tym środowisku oraz co najmniej 50 % wagowych wolnego ligandu triorganofosforowego, zawartego w tym środowisku.

Np. na ogół korzystne jest zateżenie wyczerpanego środowiska reakcyjnego po hydroformylowaniu za pomocą destylacji, według opisu patentowego St.Zjedn.Am. nr 4 297 239 wydanego na rzecz Bryant'a i in. Operacja ta polega na zateżeniu wyczerpanego środowiska reakcyjnego z otrzymaniem co najmniej dwóch strumieni substancji, za pomocą destylacji w temperaturach od około 20 do około 350°C, pod ciśnieniami od około 133 322 Pa do około 133,322·10⁻⁶ Pa, przy czym jeden strumień stanowi wymieniony wyżej koncentrat kompleksu rodowego /to jest pozostałość podestylacyjna/, zawierający

większość rodu z częściowo zdeaktywowanego rodowego katalizatora hydroformylowania zawartego w wymienionym środowisku.

Sposób destylacji opisany przez Bryant'a i in. korzystnie realizuje się w dwóch etapach, przy czym pierwszy etap prowadzi się w temperaturze od około 20 do około 250°C, zwłaszcza 20-190°C i pod ciśnieniem od około 133 322 Pa do około 13,3322 Pa, zwłaszcza około 19498,3 - 66,661 Pa, dzięki czemu można osiągnąć około trzykrotne za-tężenie wyczerpanego środowiska reakcyjnego; drugi etap destylacji prowadzi się w temperaturach od około 25 do 350°C, korzystnie od około 150° do około 300°C i pod ciśnieniami od około 13332,2 Pa do około 13,322·10⁻⁶ Pa, korzystnie około 2666,44 - 13,3322 Pa, tak aby dalej zatężyć osad denny lub pozostałość z pierwszego etapu do żądanego końcowego stężenia koncentratu kompleksu rodowego, który może zawierać od około 1000 do około 70000 ppm, korzystnie od około 1500 do około 15000 ppm, a zwłaszcza od około 2000 do 12000 ppm rodu w przeliczeniu na wolny metal.

Pierwszy etap destylacji opisanej przez Bryant'a i in. służy do oddestylowania i usunięcia najbardziej lotnych składników, np. produktów aldehydowych, zawartych w wyczerpanym środowisku hydroformylowania, ponieważ te niskowrzące lotne składniki przeszkadzają w uzyskaniu niskich ciśnień stosowanych w drugim etapie destylacji, koniecznych dla najskuteczniejszego usunięcia mniej lotnego /czyli wyżej wrzącego/ składnika oraz wolnego ligandu triorganofosforowego zawartego w tym środowisku.

Drugi etap destylacji według Bryanta i in. obejmuje poddanie dalszej destylacji pod wyżej wymienionymi obniżonymi ciśnieniami ciekłej pozostałości lub osadów dennych z pierwszego etapu destylacji, zawierających częściowo zdeaktywowany kompleksowy katalizator rodowy oraz mniej lotne składniki, takie jak wyżej wrzące produkty uboczne kondensacji aldehydów oraz wolne ligandy triorganofosforowe pochodzące z wyczerpanego środowiska reakcyjnego hydroformylowania; destylację tę prowadzi się w celu oddestylowania i usunięcia wolnego ligandu triorganofosforowego oraz wyżej wrzących produktów ubocznych kondensacji aldehydów, które mają wyższą temperaturę wrzenia niż wymienione produkty aldehydowe, jednakże niższą niż temperatura wrzenia wolnego ligandu triorganofosforowego zawartego w tej pozostałości.

Koncentrat kompleksu rodowego nadający się do zastosowania w niniejszym wynalazku uzyskuje się jako pozostałość poddestylacyjną z drugiego etapu destylacji; zawiera on większość rodu z częściowo zdeaktywowanego katalizatora /mianowicie powyżej 50 % wagowych, korzystnie powyżej 90 % wagowych całkowitej ilości rodu w powyższym katalizatorze/. Oczywiście jest, że najkorzystniej jest, aby koncentrat kompleksu rodowego zawierał zasadniczo całą ilość rodu z częściowo zdeaktywowanego katalizatora /to jest powyżej 97 % wagowych/.

Każdy z etapów destylacji według Bryanta i in. może być prowadzony w dowolnej aparaturze destylacyjnej, w sposób ciągły i/lub nieciągły /periodyczny/. Należy jednak uważać, aby nie przegrzać kompleksu rodowego. Ważne jest również utrzymanie wysokiej próżni w drugim etapie destylacji, tak aby sprowadzić do minimum temperaturę potrzebną do zatężenia. Destylację prowadzi się więc w najniższej temperaturze i w ciągu najkrótszego czasu potrzebnego do osiągnięcia żądanego stężenia rodu. Dlatego też korzystne jest stosowanie wyparki cienkowarstewkowej, takiej jak wyparka z warstewką ścieraną, ponieważ w takich urządzeniach przeważnie najodpowiedniejszy czas przebywania w wysokich temperaturach wynosi poniżej 10 min. Korzystnie, czas przebywania powinien wynosić poniżej około 3 min. Przy destylacji periodycznej typu kotłowego czas przebywania dla drugiego etapu destylacji może być rzędu godzin. Jednakże urządzenie periodyczne nadaje się również do pierwszego etapu destylacji, ponieważ etap ten służy tylko do usunięcia najbardziej lotnych /niżej wrzących/ składników wyczerpanego środowiska; dlatego też destylację można prowadzić w łagodnych raczej temperaturach i przy znacznie wyższych ciśnieniach niż te, które konieczne są w drugim etapie destylacji. Na ogół korzystne jest prowadzenie obu etapów destylacji w wyparce

cienkowarstewkowej, zwłaszcza w wyparce z warstawką ścieraną. Wyparki takie są dobrze znane, w związku z tym nie ma potrzeby dokładniejszego ich opisywania. Oczywiście jest również, że każdy etap destylacji można wielokrotnie powtarzać, aż do usunięcia żądanej ilości składników lotnych i/lub uzyskania żadanego stężenia rodu.

Należy zauważyć, że podczas zatężania przez destylację Bryanta i in. zachodzi zasadnicza zmiana w postaci rodu zawartego w częściowo zdeaktywowanym katalizatorze. Postaci rodu znajdujące się w koncentratów kompleksów rodowych, otrzymywanych przez zatężenie destylacyjne różnią się tym, że produkty te składają się z cząstek o większym wymiarze niż cząstki zawarte w częściowo zdeaktywowanych kompleksowych katalizatorach rodowych; koncentraty kompleksów rodowych otrzymane tym sposobem są produktami o wysokiej lepkości, koloru ciemno-brązowego.

Kompleksy stanowiące chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rod /I/, stosowane jako substancje wyjściowe w sposobie według wynalazku można wytwarzać dowolnym sposobem z otrzymanych koncentratów kompleksów rodowych. Najkorzystniejszy sposób ich otrzymywania przedstawiono w opisie patentowym St.Zjedn.Am. nr 4 363 764, wydanym na rzecz Billig'a i in. Sposób ten polega na tym, że koncentrat kompleksu rodowego poddaje się reakcji, w zasadniczo bezwodnym, homogenicznym, organicznym roztworze reakcyjnym, ze źródłem tlenu węgla oraz z wolnym ligandem triorganofosforowym. Koncentrat kompleksu rodowego najpierw poddaje się działaniu czynnika utleniającego, takiego jak tlen i/lub nadtlenek organiczny, korzystnie w formie mieszaniny gazowego tlenu i gazu obojętnego, w dowolny sposób. Można stosować dowolne odpowiednie źródło jonu halogenkowego, które zdolne jest do dostarczenia podstawnika chlorowcowego w wytwarzanym chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodzie/I/. Podstawniki chlorowcowe obejmują oczywiście chlor, brom, jod i fluor, przy czym chlor jest najkorzystniejszy.

Jako przykłady źródeł jonów halogenkowych można wymienić chlorowce, kwasy chlorowcowodorowe, halogenki, np. halogenki metali alkalicznych itp., przykładowo, mogą to być: kwas chlorowodorowy, bromowodorowy, chlorek sodu, bromek sodu itp. Najkorzystniejszym źródłem jonu halogenkowego są kwasy chlorowcowodorowe, a zwłaszcza kwas chlorowodorowy. Źródło jonu halogenkowego musi jedynie być użyte w ilości wystarczającej do wytworzenia co najmniej stechiometrycznej ilości jonu halogenkowego, koniecznego do wytworzenia żadanego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodu I, to jest co najmniej jeden równoważnik molowy chlorowca na mol rodu, w przeliczeniu na wolny metal, zawartego w miejscowym koncentracie kompleksu rodowego.

W metodzie Billiga i in. można stosować albo źródło tlenu węgla, gazowy tlenek węgla lub inne dowolne odpowiednie źródło, które jest zdolne do dostarczenia rodnika karbonylowego w wytwarzanym chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodzie /I/. Na ogół korzystniej stosuje się źródło tlenu węgla niż wolny gazowy tlenek węgla. Najkorzystniejszym źródłem tlenu węgla są wysokowrzące amidy, a zwłaszcza N,N-dimetyloformamid, ponieważ służy on nie tylko jako źródło tlenu węgla lecz również stanowi doskonały rozpuszczalnik i/lub czynnik polepszający zdolność jednorodnego mieszania się, co sprawia, że korzystne składniki, to jest kwas chlorowodorowy i trifenylfosfina wytwarzają zupełnie homogeniczną mieszaninę z koncentratem kompleksu rodowego. Źródło tlenu węgla musi być stosowane jedynie w ilości wystarczającej do wytworzenia co najmniej stechiometrycznej ilości tlenu węgla, koniecznej do wytworzenia żadanego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodu /I/, to jest co najmniej jeden równoważnik molowy tlenu węgla na mol rodu w przeliczeniu na wolny metal w wyjściowym koncentracie kompleksu rodowego.

W sposobie Billiga i in. stosuje się również wolny ligand triorganofosforowy, to jest ligand, który nie jest skompleksowany ani związany z rodem częściowo zdeaktywowanego kompleksowego katalizatora rodowego. Można stosować dowolny odpowiedni wolny ligand triorganofosforowy dostarczający rodnik triorganofosforowy w wytwarzanym kompleksowym chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodzie /I/. Oczywiście jest, że ligandy fosforowe dobiera się w zależności od tego, jaki kompleks rodu zamierza się otrzymać. Powyższe ligandy fosforowe są dobrze znane i obejmują wyżej omówione li-

gandy. Na ogół, korzystne są np. ligandy fosforowe, które dotychczas stosowane były jako ligandy rodu w dziedzinie hydroformylowania, np. opisane w opisie patentowym St.Zjedn.Am. nr 3 527 809. Ilość wolnego ligandu triorganofosforowego musi być jedynie co najmniej stechiometrycznie wystarczająca do wytworzenia żądanego chlorowco-karbonylobis/triorganofosforo/rodu I, to jest co najmniej dwa równoważniki molowe wolnego ligandu triorganofosforowego na mol rodu, w przeliczeniu na wolny metal, zawartego w wyjściowym koncentracie kompleksu rodowego.

W sposobie według wynalazku w charakterze źródła β -ketoenolanu można stosować szereg substancji. Typowymi źródłami są związki o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R' oznacza grupę alkilową lub arylową, R'' oznacza grupę alkilową, arylową, alkoksylową lub aryloksylową, R oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego, grupę amonową lub atom talu /I/.

Z podstawników R, R' i R'' każdy korzystnie zawiera nie więcej niż 20 atomów węgla. Innymi typowymi źródłami są β -ketoenolany metali ziem alkalicznych. Korzystnie stosuje się sól β -ketoenolanu, taką jak acetyloacetonian sodu. Jednakże, można stosować również prekursor soli β -ketoenolanu, taki jak acetyloaceton lub β -diketon w środowisku zasady lub acetyloacetonian etylu z zasadą taką, jak wodorotlenek metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, np. wodorotlenek sodu. Źródła β -ketoenolanu stosuje się w sposobie według wynalazku w ilości co najmniej jednego równoważnika molowego, korzystnie co najmniej sześciu równoważników molowych, na równoważnik molowy kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodu /I/.

Istnieje szereg czynników przenoszących tlen, które można skutecznie stosować w sposobie według wynalazku. Najkorzystniejszymi takimi czynnikami są: wodoronadtlenek tert-butyłu, tlenek trimetyloaminy, tlenek propylenu i tlenek styrenu. Nadają się również do tego celu tlen i cykliczne węglany. Czynnik przenoszący tlen korzystnie dodaje się w ilości jednego równoważnika molowego lub w lekkim nadmiarze na jeden równoważnik molowy kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodu /I/. Jeżeli stosuje się wodoronadtlenek tert-butyłu, to stosowana korzystna jego ilość jedynie lekko przekracza jeden równoważnik molowy na równoważnik kompleksu, tak aby zachować selektywność reakcji utlenienia-podstawienia. Jeżeli zastosuje się większą ilość, możliwe jest utlenienie więcej niż jednego ligandu organofosforowego albo też może utlenić się rod /I/, co powoduje powstanie mniej pożądanego kompleksu rodu /III/.

Przy stosowaniu tlenku propylenu lub styrenu jako czynnika przenoszącego tlen nadmiar jest mniej krytyczny i można dodawać znacznie większe ilości niż jeden równoważnik molowy na mol kompleksu rodu /I/, ponieważ związki te stanowią łagodniejsze czynniki przenoszące tlen niż wodorotlenek tert-butyłu i tlenek trimetyloaminy. Tlenek trimetyloaminy jako czynnik przenoszący tlen dodaje się korzystnie w ilości większej niż jeden równoważnik molowy, najkorzystniej co najmniej 1,5 równoważnika molowego, na mol kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodu I.

Reakcję według wynalazku korzystnie prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym takim jak alkohol, amid, ester lub keton, a zwłaszcza w acetonie. W praktyce nie istnieją tu wąskie krytyczne ograniczenia temperatury lub ciśnienia, jednakże pożądana selektywność raczej ma tendencję do obniżania się w wyższych temperaturach, korzystny zakres temperatury w sposobie według wynalazku wynosi 50-100°C.

Produkty uboczne powstające w czasie reakcji według wynalazku obejmują tlenki triorganofosforowe oraz związki zawierające chlorowiec. Poszczególne produkty uboczne zależą od użytych reagentów. Tak np. przy stosowaniu acetyloacetonianu sodu produktem ubocznym zawierającym chlorowiec jest halogenek sodu. Gdy stosuje się acetyloaceton, tlenek olefiny taki jak wolny tlenek propylenu może być zastosowany zarówno jako czynnik przenoszący tlen jak i w charakterze zasady /akceptora halogenu/. Unika się w ten sposób konieczności ekstensywnego przemycania wody w celu usunięcia zanieczyszczeń nieorganicznych. Produkty uboczne usuwa się łatwo od pożądaných produktów reakcji za pomocą przemycania odpowiednimi rozpuszczalnikami.

Sposób według wynalazku stanowi wysokowydajną metodę wytwarzania prekursorów katalizatorów hydroformylowania w postaci kompleksowych β -ketosenolanów rodzaju I/. Stosując sposób według wynalazku otrzymuje się wydajności co najmniej 34 %, co odpowiada 99 % rodzaju odzyskiwanego w postaci kompleksowego β -ketosenolanu rodzaju I/ z kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforo/rodz. I/. Przy stosowaniu Kompleksu I, wytworzonego sposobem według wynalazku, jako prekursora katalizatora w procesie hydroformylowania osiągnęto szybkość reakcji równą szybkości uzyskiwanej przy stosowaniu Kompleksu I, wytwarzanego konwencjonalnym sposobem.

Następujące przykłady ilustrują wynalazek nie ograniczając jego zakresu. W przykładach zastosowano skróty o następujących znaczeniach: g - gram, Ph - fenyl, mmol - milimol, acac - / $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COCH}_3)$ /.

P r z y k ł a d I. Wytwarzanie $\text{Rh}/\text{acac}/\text{COPPh}_3$ /Kompleks I/ z $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ przy użyciu wodoronadtlenku tert-butyłu /TBHP/.

Do mieszaniny zawiesiny 2,0 g /2,9 mmol/ $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ i 2,8 g /17,7 mmol/ dwuwodzianu acetyloacetonianu sodu dodano 0,35 g /2,7 mmol/ 70 %-owy wodny roztwór TBHP. Zawiesinę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 18 godz., a następnie wylewano na lód. Po odsączeniu otrzymano 1,4 g surowego stałego produktu, który zidentyfikowano jako Kompleks I chromatografią cienkowarstwową oraz spektroskopią w podczerwieni $\nu_{\text{CO}} = 1980 \text{ cm}^{-1}$ /. Oznaczono zawartość rodzaju w przesączu, która wynosiła 0,0128 g lub 4,3 % wyjściowego rodzaju. Tak więc 95,7 % wprowadzonego początkowo $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/$ przekształcono na Kompleks I.

P r z y k ł a d II. Próba wytwarzania Kompleksu I z $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ bez użycia TBHP.

Postępowano jak w przykładzie I z tą różnicą, że nie dodawano TBHP do zawiesiny $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ i dwuwodzianu acetyloacetonianu sodu w acetonie. Przez odsączenie otrzymano 1,98 g surowego żółtego produktu, który zidentyfikowano spektroskopią w podczerwieni $\nu_{\text{CO}} = 1960 \text{ cm}^{-1}$ / oraz chromatografią cienkowarstwową jako $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$.

P r z y k ł a d III. Wytwarzanie Kompleksu I z pozostałości po odparowaniu w wyparce z warstwą ścieraną /WFE/ wyczerpanego katalizatora hydroformylowania.

Stosując sposób Bryanta i in. przekształcono próbkę wyczerpanego katalizatora hydroformylowania w pozostałość po odparowaniu w WFE. Z pozostałości tej otrzymano 67,0 g $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ zawierającego 9,98 g /97 mmol/ rodzaju $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ oraz 91 g /580 mmol/ dwuwodzianu acetyloacetonianu sodu zawieszono w acetonie. Dodano 12,8 g /100 mmol/ 70 %-owego wodnego TBHP, po czym zawiesinę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 6 1/2 godz. Następnie wylano zawiesinę na lód, odsączono i przemyto wodą destylowaną. Uzyskany stały produkt wysuszono. Stały produkt zidentyfikowano spektroskopią w podczerwieni jako Kompleks I $\nu_{\text{CO}} = 1980 \text{ cm}^{-1}$ /. Oznaczono ilość rodzaju w przesączu, która wynosiła 15 % ilości początkowej, co odpowiadało odzyskaniu 85 % rodzaju w postaci Kompleksu I.

P r z y k ł a d IV. Wytwarzanie Kompleksu I z $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ przy użyciu tlenu propylenu.

Do zawiesiny 2,0 g /2,9 mmol/ $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ i 2,8 g /17,7 mmol/ dwuwodzianu acetyloacetonianu sodu w 100 ml acetonu dodano 3,4 g /58 mmol/ tlenu propylenu. Zawiesinę umieszczono w butelce ciśnieniowej pod ciśnieniem 195,44 kPa azotu, ogrzewano do 65°C i mieszano w ciągu 19 godz. Zawiesinę odsączono, przez co otrzymano 3 g surowego żółtego stałego produktu. Oznaczono zawartość rodzaju w przesączu, zaś stały produkt poddano analizie spektroskopicznej w podczerwieni w celu ustalenia jego składu. Stwierdzono, że stały produkt zawierał Kompleks I w ilości odpowiadającej 54 % początkowo wprowadzonego $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$.

P r z y k ł a d V. Wytwarzanie Kompleksu I z $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ przy użyciu tlenu styrenu.

Postępowano jak w przykładzie IV, jednakże stosując 7,0 g /59,8 mmol/ tlenu styrenu zamiast tlenu propylenu w charakterze czynnika przenoszącego tlen. 55 % ro-

du z początkowo wprowadzonego rodzaju odzyskano w postaci Kompleksu I, co potwierdzono analizą przesączu oraz spektroskopię w podczerwieni wyodrębnionych stałych produktów.

P r z y k ł a d VI. Wytwarzanie Kompleksu I z $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ przy użyciu acetyloacetonu i tlenu propylenu jako czynników przenoszących tlen i jako zasady /akceptor halogenu/.

Do zawiesiny 2,0 g /2,9 mmoli/ $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ w acetonie dodano 1,74 g /17,4 mmola/ acetyloacetonu oraz 3,4 g /58 mmoli/ tlenu propylenu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 67 godz. Kompleks I wyodrębniono jak w przykładzie I, przy czym w postaci Kompleksu I odzyskano 34 % początkowego $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$.

P r z y k ł a d VII. Wytwarzanie kompleksu I z $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ przy użyciu tlenu trimetyloaminy /TMAO/.

Do zawiesiny 2,0 g /2,9 mmola/ $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ oraz 2,8 g /17,7 mmola/ dwuwodzianu acetyloacetonianu sodu w acetonie dodano 0,52 g /4,64 mmola/ TMAO. Zawiesinę ogrzewano pod chłodnicę zwrotną w ciągu 15 1/2 godz., po czym przesączono. Otrzymany surowy stały produkt analizowano jak w przykładzie I w celu oznaczenia składu, zaś w przesączu oznaczono zawartość rodzaju. 99 % początkowego $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ przekształcono w Kompleks I.

P r z y k ł a d VIII. Wytwarzanie Kompleksu I z pozostałości po odparowaniu w WFE wyczerpanego katalizatora hydroformylowania, przy użyciu TMAO.

Stosując sposób Bryanta i in. przekształcono próbkę wyczerpanego katalizatora hydroformylowania w pozostałość po odparowaniu w WFE, z której z kolei otrzymano 50,2 g /72,7 mmoli/ surowego $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$. Surowy $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ zawieszono w 1 litrze acetonu łącznie z 69 g /436 mmoli/ acetyloacetonianu sodu oraz 13,3 g /119 mmoli/ TMAO. Zawiesinę ogrzewano pod chłodnicę zwrotną w ciągu 19 godz. Analiza przesączu i surowego stałego produktu wykazała, że 72 % oryginalnego $\text{RhClCO}/\text{PPh}_3/2$ zostało przekształcone w Kompleks I.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania kompleksowych mono- β -ketoenolanów karbonylotriorganofosforu /I/, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się reakcji kompleksowy chlorowcokarbonylobis/triorganofosforu/rod /I/, ze źródłem β -ketoenolanu oraz czynnikiem przenoszącym tlen, przy czym źródło β -ketoenolanu stosuje się w ilości co najmniej jednego równoważnika molowego na równoważnik molowy kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforu/rod /I/, a czynnik przenoszący tlen stosuje się w ilości równej lub przekraczającej jeden równoważnik molowy na mol równoważnika kompleksowego chlorowcokarbonylobis/triorganofosforu/rod /I/.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kompleksowy chlorowcokarbonylobis/triorganofosforu/rod /I/ stosuje się kompleksowy chlorowcokarbonylobis/triarylofosfino/rod /I/.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako kompleksowy chlorowcokarbonylobis/triorganofosforu/rod /I/ stosuje się chlorowcokarbonylobis/triarylofosfino/rod /I/.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako źródło β -ketoenolanu stosuje się acetyloacetonian sodu.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako źródło β -ketoenolanu stosuje się β -diketon w środowisku zasady.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako źródło β -ketoenolanu stosuje się acetyloaceton.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako czynnik przenoszący tlen stosuje się związek wybrany z grupy obejmującej wodoronadtlenek tert-butyłu, tlenek trimetyloaminy, tlenek propylenu, tlenek etylenu lub tlen.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wodoronadtlenek tert-butyłu, stanowiący czynnik przenoszący tlen, w ilości jedynie lekko

przekraczającej jeden równoważnik molowy na równoważnik kompleksowego chlorowcówkarbonylobis/triorganofosforo/rodu /I/.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako źródło β -ketoenolanu stosuje się związek o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R' oznacza grupę alkilową lub aryłową, R'' oznacza grupę alkilową, aryłową, alkoksylową lub aryloksylową, R oznacza atom wodoru albo grupę alkilową lub aryłową, a X oznacza atom wodoru, metalu alkalicznego, grupę amonową lub atom telu /I/.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako źródło β -ketoenolanu stosuje się β -ketoenolan metalu ziem alkalicznych.

