



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월13일
(11) 등록번호 10-1989243
(24) 등록일자 2019년06월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 19/00 (2006.01) B01J 31/22 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 19/00 (2013.01)
B01J 31/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0147016
(22) 출원일자 2017년11월07일
심사청구일자 2017년11월27일
- (65) 공개번호 10-2018-0051408
(43) 공개일자 2018년05월16일
- (30) 우선권주장
16197717.8 2016년11월08일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
DE102014202500 A1*
JP10045776 A*
RU2584952 C1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
에보닉 데구사 게엠베하
독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11
- (72) 발명자
프랑케, 로베르트
독일 45772 말 우에르딩거 스트라쎄 3
- (74) 대리인
양영준, 정진일

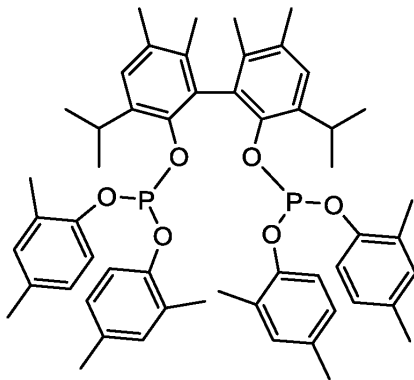
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 히드로포르밀화에서의 아인산 P,P'-[5,5',6,6'-테트라메틸-3,3'-비스(1-메틸에틸)[1,1'-비페닐]-2,2'-디일] P,P,P',P'-테트라키스(2,4-디메틸페닐) 에스테르

(57) 요약

화학식 (1)의 화합물 및 그의 금속 양이온과의 착물은 히드로포르밀화 방법에서의 촉매작용을 위해 사용된다.



(1)

(52) CPC특허분류

C07C 45/50 (2013.01)

B01J 2231/321 (2013.01)

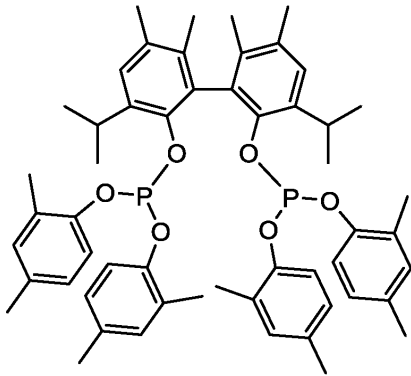
B01J 2531/822 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

화학식 (1)의 화합물

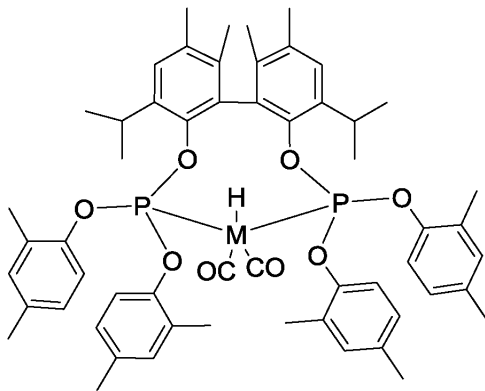


(1)

및 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 원자를 포함하는 착물.

청구항 2

제1항에 있어서, M = Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 원자인 화학식 (2)에 의해 표시되는 착물.



(2)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 원자가 Rh인 것을 특징으로 하는 착물.

청구항 4

하기 공정 단계를 포함하는 올레핀을 알데히드로 전환시키는 방법:

a) 초기에 올레핀을 충전하는 단계,

b1)

- 제1항 또는 제2항에 따른 착물 또는

- 제1항의 화학식 (1)의 화합물 및 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 원자를 제공하는 물질

을 첨가하는 단계,

c1) H₂ 및 CO를 공급하는 단계,

d1) 반응 혼합물을 가열하는 단계.

청구항 5

제4항에 있어서, 금속 원자가 Rh인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 단계 a1)에서, 2 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 올레핀, 또는 에텐, 프로펜 또는 부텐, 또는 1-부텐 및/또는 2-부텐이 초기에 충전되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

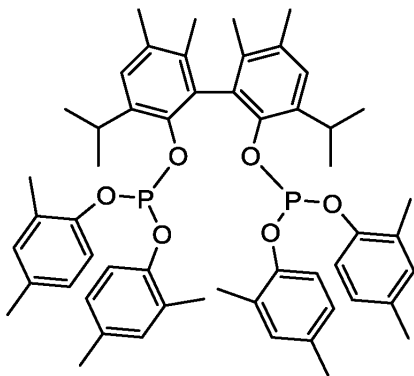
삭제

청구항 8

제4항에 있어서, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알데히드, 또는 치환 또는 비치환된 프로펜알, 부탄알, 펜탄알, 노난알 또는 트리데칸알이 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

하기 공정 단계를 포함하는, 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 방법:



(1)

a2) 제1 용매 중에 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트를 포함하는 제제 A2를 제조하는 단계,

b2) 제2 용매 중에 3,3'-다이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올을 포함하는 제제 B2를 제조하는 단계,

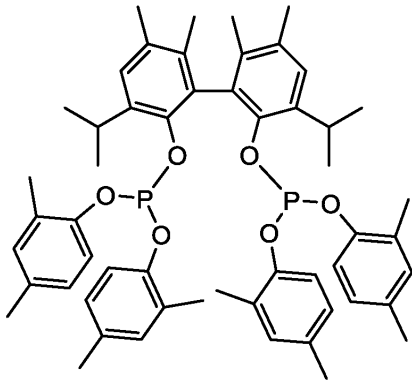
c2) 제제 A2 및 B2를 -50℃ 내지 실온의 온도에서 혼합하는 단계.

청구항 10

제9항에 있어서, 제제 B2가 -50℃ 내지 0℃에서 제제 A2 내로 계량투입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

화학식 (1)의 화합물을 포함하는 혼합물이며, 이 혼합물은 - 비크볼트(Wickbold)에 따라 결정된 - 10,000 ppm 미만, 또는 1000 ppm 미만의 염소 값을 가지며, 여기서 염소 값은 중량을 기준으로 하는 것을 특징으로 하는 혼합물.



(1)

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 아인산 P,P'-[5,5',6,6'-테트라메틸-3,3'-비스(1-메틸에틸)[1,1'-비페닐]-2,2'-디일] P,P,P',P'-테트라키스(2,4-디메틸페닐) 에스테르 (화학식 (1)의 화합물)의 제조, 낮은 염소 함량을 갖는 이 화합물을 포함하는 혼합물, 및 이 화합물의 금속 착물에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 히드로포르밀화 반응에서의 촉매 활성 조성물로서의 화학식 (1)의 화합물 및 또한 그의 금속 착물의 용도 및 상응하는 방법 자체에 관한 것이다.

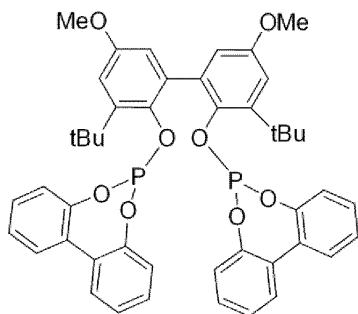
배경 기술

[0002] 1개의 탄소 원자를 더 갖는 알데히드를 제공하는 촉매 존재 하의 올레핀 화합물, 일산화탄소 및 수소 사이의 반응은 히드로포르밀화 또는 옥소 방법으로서 공지되어 있다. 이들 반응에 사용되는 촉매는 빈번하게 원소 주기율표의 VIII족의 전이 금속의 화합물이다. 이들 촉매 내의 공지된 리간드는, 예를 들어, 3가 인 P^{III}을 각각 포함하는 포스핀, 포스파이트 및 포스포나이트 부류의 화합물을 포함한다. 올레핀의 히드로포르밀화 상황에 대한 우수한 개관은 문헌 [R. Franke, D. Selent, A. Boerner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803]에서 발견된다.

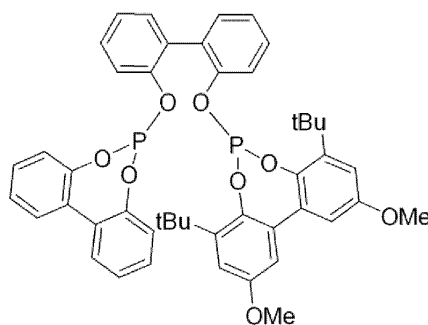
[0003] 문헌에, 예를 들어 US 4,769,498에 개시된 바와 같은, 대칭 비스포스파이트의 합성, 및 불포화 화합물의 히드로포르밀화를 위한 촉매 활성 전이 금속-함유 조성물에서의 그의 용도가 개시되어 있다.

[0004] US 4,769,498, 및 또한 US 5,723,641에서는, 바람직하게는 대칭 비스포스파이트가 제조되고, 히드로포르밀화를 위한 리간드로서 사용된다. 히드로포르밀화에 사용되는 대칭 비스포스파이트 리간드는 저온에서 제조된다. 이들 US 문헌에 따르면, 온도가 높을수록 재배열 및 궁극적으로 비대칭 비스포스파이트가 유도될 것이므로, 이들 저온을 준수하는 것은 절대적으로 필수적이다.

[0005] 대칭 리간드가 상응하는 비대칭 유사체보다 더 유리하다는 것이 추가적으로 언급된 바 있다.



비페포스



비페포스의 비대칭 이성질체

[0006]

[0007] 예를 들어, 문헌 [Rhodium-catalyzed Hydroformylation, ed. by P. W. N. M. van Leeuwen and C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL, pages 45-46]의 표 2는 상기에 도시된 2종의 리간드에 대해 유사한 조건 하에서의 히드로포르밀화 결과를 제시한다. 이와 관련하여, 대칭 비페포스 리간드 (참조 리간드 5a에서)는 그의 비대칭 이성질체 (참조 리간드 7에서)보다 훨씬 더 높은 n/i 선택성 및 더 높은 활성을 특색으로 한다는 것이 분명히 명백하다. 프로펜의 히드로포르밀화 반응에서, 대칭 리간드는 53의 n/i 선택성 및 402의 반응 속도를 갖는 반면에, 비대칭 리간드는 단지 1.2의 n/i 선택성 및 280의 반응 속도를 갖는다. 따라서 이러한 비교에 의해 제시된 바와 같이, 비대칭 비스포스파이트는, 전이 금속-촉매화 히드로포르밀화에서 리간드로서 사용될 때, 상응하는 대칭 화합물보다 뚜렷하게 더 낮은 반응성 및 더 낮은 n-위치선택성을 갖는다.

[0008] 그러나, 상기 도시된 대칭 비페포스 리간드는, 그의 많은 합성 단계 때문에, 특히 페놀 커플링에서, 제조하는데 비용이 매우 많이 든다. 리간드의 비용이 방법의 전체적인 경제적 실행가능성에 본질적 영향을 미치므로, 비교적 우수한 특성 (수율 및 위치선택성)을 갖지만, 제조 측면에서 비용이 덜 드는 대안적 리간드를 발견하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

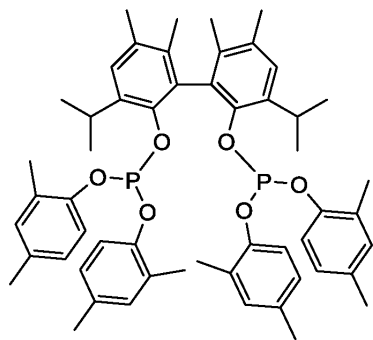
[0009] 본 발명에 의해 해결하고자 하는 기술적 과제는, 불포화 화합물의 히드로포르밀화에서, 선행 기술로부터의 상기에 상술된 단점을 갖지 않지만, 하기 특성 중 하나 이상을 갖는 대칭 리간드를 제공하는 것이다:

- [0010] 1) 우수한 활성/수율,
- [0011] 2) 히드로포르밀화에 대한 높은 n-위치선택성,
- [0012] 3) 비교적 저렴한 제조.

과제의 해결 수단

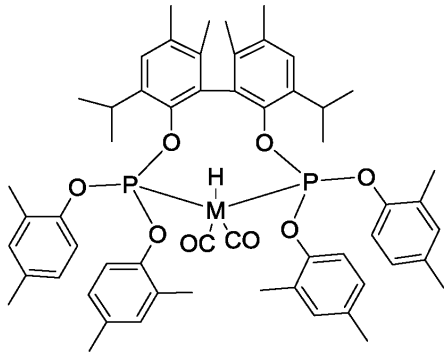
[0013] 상기 과제는 화학식 (1)의 화합물의 여기서 제안된 제조 방법 및 히드로포르밀화 방법에서의 촉매작용을 위한 그의 용도에 의해 해결된다. 화합물 (1)은 상기 언급된 비페포스 리간드 또는 화학식 (1)과 유사한 방식으로 치환된 화학식 (3)의 화합물 (실시예 2에서의 비교 리간드 참조)보다 제조하는데 덜 비싸고, 동시에 히드로포르밀화에서 매우 높은 n-위치선택성을 가지며 높은 수율로 제조될 수 있다.

[0014] 화학식 (1)의 화합물:



[0015] 본 발명은 화학식 (1)의 화합물 및 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 원자를 포함하는 착물을 제공한다. 여기서 화학식 (1)의 화합물은 바람직하게는 리간드-금속 착물에서의 리간드이다.

[0017] 착물은 바람직하게는 화학식 (2)에 상응하는 형태이며, 여기서 금속 원자 M은 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된다.



(2)

[0018]

[0019]

[0020]

[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

[0030]

[0031]

[0032]

[0033]

특히 바람직하게는, 금속 원자는 로듐 원자이다.

본 발명은 추가적으로 하기 공정 단계를 포함하는 방법 (히드로포르밀화 방법)을 제공한다:

a1) 초기에 올레핀을 충전하는 단계,

b1)

- 화학식 (1)의 화합물의 Rh, Ru, Co 또는 Ir과의 착물 또는 화학식 (2)의 착물 또는

- 화학식 (1)의 화합물 및 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 원자를 제공하는 물질

을 첨가하는 단계,

c1) H₂ 및 CO를 공급하는 단계,

d1) 반응 혼합물을 가열하여, 올레핀을 알데히드로 전환시키는 단계.

여기서 공정 단계 a1) 내지 c1)은 임의의 바람직한 순서로 실시될 수 있다.

금속 원자에 대해 과량의 화학식 (1)의 화합물 (리간드)이 사용될 수 있고, 반드시 모든 리간드가 리간드-금속 착물의 형태로 결합되는 것은 아니며, 반응 혼합물에서 "유리 리간드"로서 존재할 수 있다.

반응은 통상적인 조건 하에 수행된다.

80℃ 내지 160℃의 온도 및 1 내지 300 bar의 압력이 바람직하다.

100℃ 내지 160℃의 온도 및 15 내지 250 bar의 압력이 특히 바람직하다.

바람직한 실시양태에서, 금속은 Rh이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034]

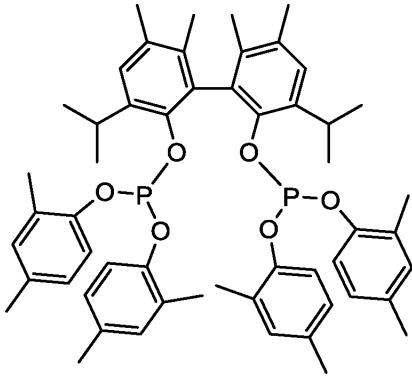
본 발명의 방법에서 히드로포르밀화를 위한 반응물은 올레핀 또는 올레핀들의 혼합물, 특히 2 내지 24개, 바람직하게는 3 내지 16개, 특히 바람직하게는 3 내지 12개의 탄소 원자를 가지며, 말단 또는 내부 C-C 이중 결합을 갖는 모노올레핀, 예를 들어 1-프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 1- 또는 2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-, 2- 또는 3-헥센, 프로펜의 이량체화에서 취득되는 C₆ 올레핀 혼합물 (디프로펜), 헵텐, 2- 또는 3-메틸-1-헥센, 옥텐, 2-메틸헵텐, 3-메틸헵텐, 5-메틸-2-헵텐, 6-메틸-2-헵텐, 2-에틸-1-헥센, 부텐의 이량체화에서 취득되는 C₈ 올레핀 혼합물 (디-n-부텐, 디이소부텐), 노넨, 2- 또는 3-메틸옥텐, 프로펜의 삼량체화에서 취득되는 C₉ 올레핀 혼합물 (트리프로펜), 데센, 2-에틸-1-옥텐, 도데센, 프로펜의 사량체화 또는 부텐의 삼량체화에서 취득되는 C₁₂ 올레핀 혼합물 (테트라프로펜 또는 트리부텐), 테트라데센, 헥사데센, 부텐의 사량체화에서 취득되는 C₁₆ 올레핀 혼합물 (테트라부텐), 및 상이한 수의 탄소 원자 (바람직하게는 2 내지 4개)를 갖는 올레핀의 코올리고머화에 의해 제조되는 올레핀 혼합물이다.

[0035]

사용되는 올레핀은 비치환 또는 치환될 수 있다. 적합한 치환기는 카르복실 기, 아미노 기, 카르보닐 기, 할로젠, 특히 클로라이드, 시아노 기 및 술폰 기이다.

- [0036] 바람직한 올레핀은 에텐, 프로펜 및 부텐이고, 용어 "올레핀"은 또한 올레핀 혼합물을 포함한다.
- [0037] 본 발명에 따른 방법에 의해, 바람직하게는 (이성질체) 프로펜알, 부탄알, 펜탄알, 노난알 또는 트리데칸알, 특히 프로펜알 또는 부탄알이 제조된다.
- [0038] 본 발명에 따른 리간드를 사용하는 본 발명에 따른 방법은 α -올레핀, 말단에서 분지화된, 내부 및 내부에서 분지화된 올레핀을 히드로포르밀화하는데 사용될 수 있다.
- [0039] 하기 공정 단계:
- [0040] a1) 초기에 에텐, 프로펜 또는 부텐을 충전하는 단계,
- [0041] b1)
- [0042] - 화학식 (1)의 화합물의 Rh과의 착물 또는 $M = Rh$ 인 화학식 (2)의 착물 또는
- [0043] - 화학식 (1)의 화합물 및 로듐 원자를 제공하는 물질
- [0044] 을 첨가하는 단계,
- [0045] c1) H_2 및 CO를 공급하는 단계,
- [0046] d1) 반응 혼합물을 가열하여, 올레핀을 알데히드로 전환시키는 단계
- [0047] 를 포함하며, 여기서 공정 단계는 a1, b1, c1, d1의 순서로 실행되는 것인 방법이 특히 바람직하다.
- [0048] 하기 공정 단계:
- [0049] a1) 초기에 1-부텐 또는 2-부텐 또는 1-부텐 및/또는 2-부텐을 포함하는 혼합물을 충전하는 단계,
- [0050] b1)
- [0051] - 화학식 (1)의 화합물의 Rh과의 착물 또는 $M = Rh$ 인 화학식 (2)의 착물 또는
- [0052] - 화학식 (1)의 화합물 및 로듐 원자를 제공하는 물질
- [0053] 을 첨가하는 단계,
- [0054] c1) H_2 및 CO를 공급하는 단계,
- [0055] d1) 반응 혼합물을 가열하여, 올레핀을 알데히드로 전환시키는 단계
- [0056] 를 포함하며, 여기서 공정 단계는 a1, b1, c1, d1의 순서로 실행되는 것인 방법이 특히 바람직하다.
- [0057] 본 발명은 추가로 히드로포르밀화 방법에서의 촉매작용을 위한
- [0058] - 화학식 (1)의 화합물 또는
- [0059] - 화학식 (1)의 화합물의 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 양이온과의 착물 또는
- [0060] - 화학식 (2)의 착물
- [0061] 의 용도를 제공한다.
- [0062] 바람직하게는, 금속 양이온은 로듐이다.
- [0063] 바람직하게는,
- [0064] - 화학식 (1)의 화합물 또는
- [0065] - 화학식 (1)의 화합물의 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 양이온과의 착물 또는
- [0066] - 화학식 (2)의 착물
- [0067] 은 히드로포르밀화 방법에 의한 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알데히드의 제조를 위해, 특히 히드로포르밀화 방법에 의한 프로펜알, 부탄알, 펜탄알, 노난알 또는 트리데칸알의 제조를 위해, 특히 바람직하게는 히드로포르밀화 방법에 의한 프로펜알 또는 부탄알의 제조를 위해 사용된다. 이와 관련하여, 생성된 알데히드는 치환 또는 비치환될 수 있다.

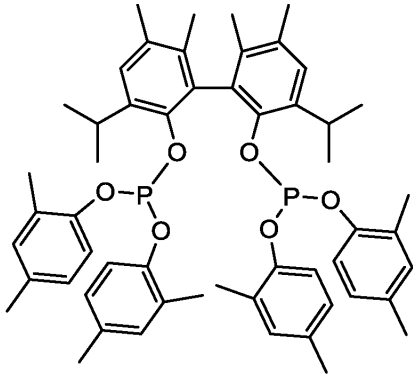
[0068] 본 발명은 추가로 하기 공정 단계를 포함하는, 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다:



(1)

- [0069]
- [0070] a2) 제1 용매 중에 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트를 포함하는 제제 A2를 제조하는 단계,
- [0071] b2) 제2 용매 중에 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올을 포함하는 제제 B2를 제조하는 단계,
- [0072] c2) 제제 A2 및 B2를 -50℃ 내지 실온의 온도에서 혼합하는 단계.
- [0073] 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트 및 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올 반응물의 제조 방법은 문헌에 기재되어 있다.
- [0074] 서로 독립적으로, 제제 A2 및 B2는 바람직하게는 현탁액 또는 용액, 특히 용액이다.
- [0075] 바람직하게는, 제제 B2가 제제 A2 내로 계량투입된다. 이러한 목적을 위해, 계량 첨가 전에, 제제 A2는 -50℃ 내지 실온의 온도, 바람직하게는 -40℃ 내지 10℃의 온도, 추가로 바람직하게는 -35℃ 내지 0℃의 온도, 특히 -25℃ 내지 -10℃의 온도가 된다.
- [0076] 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트 및 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올은 바람직하게는 상기에 기재된 방법에서 4:1 내지 1:1, 보다 바람직하게는 3:1 내지 1.3:1, 특히 2.5:1 내지 1.6:1의 몰비로 사용된다.
- [0077] 사용되는 제1 및 제2 용매는 독립적으로 방향족 탄화수소 예컨대, 보다 특히 톨루엔, 크실렌, o-크실렌, 크레졸; 에테르 예컨대, 보다 특히 테트라히드로푸란 (THF), 석유 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE); 니트릴 예컨대, 보다 특히 아세토니트릴 (ACN); 에틸 아세테이트; 아세톤; 알콜 예컨대, 보다 특히 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 또는 이들 용매의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 비극성 용매가 사용된다.
- [0078] 본 발명에 따른 방법의 한 실시양태에서, 제1 및 제2 용매는 동일하며, 바람직하게는 톨루엔 또는 크실렌이다.
- [0079] 또 다른 실시양태에서, 제1 및 제2 용매는 상이하다. 예를 들어, 제1 용매는 에틸 아세테이트, 아니솔, 오르토-크실렌, 톨루엔, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 아세토니트릴로부터 선택되고, 제2 용매는 에틸 아세테이트, 아니솔, 오르토-크실렌, 톨루엔, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 디에틸 에테르, 글리콜, C₅-C₁₀-알칸으로부터 선택된다.
- [0080] 바람직하게는, 제1 용매는 톨루엔 또는 크실렌이고, 제2 용매는 아세토니트릴 또는 메탄올 또는 에탄올이다.
- [0081] 바람직하게는, 제제 A2 및 B2 중 하나는 트리에틸아민, 디메틸아미노부탄 (DMAB), 펜틸아민, 헥실아민, 디부틸아민, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 트리에탄올아민, 피리딘, 디메틸아미노피리딘 (DMAP)으로부터 선택된 아민을 포함한다. 바람직하게는, 단지 제제 A2만이 아민을 포함한다. 바람직하게는 제제 A2의 구성성분으로서 - 트리에틸아민 또는 피리딘을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0082] 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올에 대해 계산된, 50 내지 500 mol%, 바람직하게는 75 내지 400 mol%, 보다 바람직하게는 100 내지 300 mol%의 아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0083] 제1의 특히 바람직한 실시양태에서, 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 방법은 하기 공정 단계:



(1)

[0084]

[0085] a2) 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트, 방향족 용매, 예를 들어 크실렌, 톨루엔 또는 크레졸, 및 임의로 바람직하게는 100-300 mol%의 양 (B2 중의 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올에 대해 계산됨)의 아민을 포함하는 현탁액 또는 용액 A2를 제조하는 단계,

[0086] b2) 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올 및 방향족 용매, 예를 들어 크실렌, 톨루엔 또는 크레졸을 포함하는 현탁액 또는 용액 B2를 제조하는 단계,

[0087] c2) 단계적으로, 바람직하게는 연속적으로 B2를 A2 내로 계량투입하는 단계

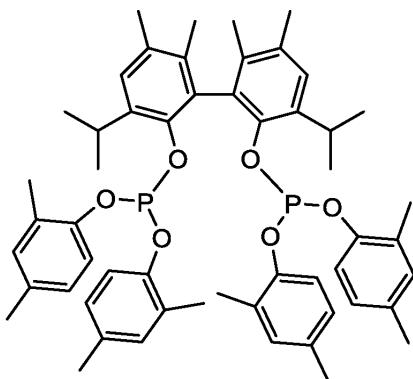
[0088] 를 포함하며, 여기서

[0089] - 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트 대 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올의 몰비는 3:1 내지 1.3:1, 특히 2.5:1 내지 1.6:1이고,

[0090] - B2의 계량 첨가 전에, 현탁액 또는 용액 A2는 -50°C 내지 0°C의 온도, 특히 -30°C 내지 0°C의 온도가 된다.

[0091] 바람직하게는, 이러한 경우에, 동일한 용매가 단계 a2 및 b2에서 사용된다.

[0092] 추가의 특히 바람직한 실시양태, 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 방법은 하기 공정 단계:



(1)

[0093]

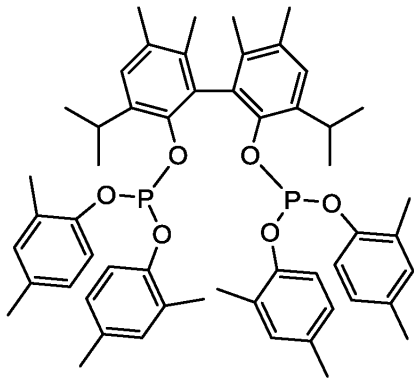
[0094] a2) 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트, 톨루엔 및 임의로 바람직하게는 100-300 mol%의 양 (B2 중의 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올에 대해 계산됨)의 아민을 포함하는 현탁액 또는 용액 A2를 제조하는 단계,

[0095] b2) 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올 및 톨루엔을 포함하는 현탁액 또는 용액 B2를 제조하는 단계,

[0096] c2) 단계적으로, 바람직하게는 연속적으로 B2를 A2 내로 계량투입하는 단계

[0097] 를 포함하며, 여기서

- [0098] - 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트 대 3,3'-다이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올의 몰비는 3:1 내지 1.3:1, 특히 2.5:1 내지 1.6:1이고,
- [0099] - B2의 계량 첨가 전에, 현탁액 또는 용액 A2는 -30℃ 내지 0℃의 온도가 된다.
- [0100] 바람직하게는, 기재된 공정 단계에 의해 화학식 (1)의 화합물을 제조하는 본 발명에 따른 방법에서, 총 염소 함량을 감소시키는 작용을 하는 공정 단계가 수행된다. 총 염소 함량의 감소는 바람직하게는 하기 단계를 포함한다:
- [0101] i. 실온 내지 용액의 비점의 온도 T에서, 바람직하게는 적어도 40℃, 보다 바람직하게는 적어도 60℃ 내지 특히 용액의 비점보다 2 내지 15℃ 더 낮은 온도에서 화학식 (1)의 화합물을 제1 용매 또는 제1 용매 혼합물에 용해시키는 단계;
- [0102] ii. 단계 i)로부터의 용액을 교반하는 단계;
- [0103] iii. 단계 ii)로부터 용액을 적어도 10℃, 바람직하게는 20℃ 또는 적어도 30℃ 냉각시켜 현탁액 또는 에멀전을 형성하는 단계;
- [0104] iv. 단계 iii)으로부터의 현탁액 또는 에멀전을 2 내지 50시간 동안 유지, 바람직하게는 교반하는 단계;
- [0105] v. 단계 iv)로부터의 현탁액 또는 에멀전의 상을 분리하는 단계.
- [0106] 여기서 단계 i)에서 투명한 용액이 형성되지 않았다면, 바람직하게는 불용성 구성성분이 제거되고 폐기된다.
- [0107] 결과는 바람직하게는 10 ppm 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 20 ppm 내지 5000 ppm, 추가로 바람직하게는 30 내지 1000 ppm, 특히 500 미만 또는 심지어 300 ppm 미만의 염소 값을 갖는 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 생성물이다.
- [0108] 따라서,
- [0109] - 화학식 (1)의 화합물 또는
- [0110] - 화학식 (1)의 화합물의 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 양이온과의 착물 또는
- [0111] - 화학식 (2)의 착물
- [0112] 이 상기 명시된 범위 내의 염소 값을 갖고/거나
- [0113] 상기 명시된 범위 내의 염소 값을 갖는
- [0114] - 화학식 (1)의 화합물 또는
- [0115] - 화학식 (1)의 화합물의 Rh, Ru, Co 및 Ir으로부터 선택된 금속 양이온과의 착물 또는
- [0116] - 화학식 (2)의 착물
- [0117] 이 본 발명에 따른 히드로포르밀화 방법에 사용되고/거나 본 발명에 따라 히드로포르밀화 방법에서의 촉매작용을 위해 사용되는 것이 특히 바람직하다.
- [0118] 따라서 본 발명은 추가로 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 혼합물이며, 이 혼합물은 - 비크볼트(Wickbold)에 따라 결정된 - 10,000 ppm 미만, 특히 1000 ppm 미만의 염소 값을 갖는 것을 특징으로 하는 혼합물을 제공한다.



(1)

[0119]

[0120]

[0121]

[0122]

[0123]

[0124]

[0125]

[0126]

[0127]

바람직하게는, 여기서 염소 값은 500 ppm 미만, 바람직하게는 400 ppm 미만, 보다 바람직하게는 300 ppm 미만, 추가로 바람직하게는 200 ppm 미만이며, 여기서 염소 값은 중량을 기준으로 한다.

기재된 본 발명의 이러한 구성은 염소 화합물 형태의 불순물이 어려움을 제시한다는 사실로부터 기인한다: 염소-함유 오염물이 리간드로서 사용되는 유기인 화합물과 함께 강철 압력 반응기에 들어가면, 압력 반응기는 클로라이드로 인해 부식이 증가된다. 이는 특히 유기인 화합물이 반응 과정 동안에 계량투입되는 연속 공정의 경우에 적용된다. 예를 들어, 유기인 화합물이 산업적 규모의 히드로포르밀화에서 리간드로서 사용되는 경우가 그러하다. 계량 첨가는 또한 필연적으로 반응기에서 2차 성분의 축적을 유발한다. 이는 클로라이드가 2차 성분 중 하나인 경우에 특히 중요한데, 그 이유는 클로라이드가 심지어 스테인레스 강철을 공격하기 때문이다: 클로라이드 이온의 존재 하에서는, 특히 보다 유리한 경우이면 공정의 조기 섯다운 및 반응기 점검을 유도할 수 있지만, 덜 유리한 경우에는 심지어 반응기의 파열을 유도할 수도 있는, 응력-균열 부식의 위험이 있다. 따라서 유기인 촉매 시스템을 통해 염소-함유 화합물의 동반을 방지하는 것이 무엇보다도 중요하다.

클로라이드 함량은 단순한 방식의 분석에 의해, 예를 들어 수성 적정에 의해 결정될 수 있다. 보다 광범위한 결정은 클로라이드 뿐만 아니라, 다른 형태로 결합된 염소를 또한 포괄하는 총 염소 함량의 결정이다. 다른 형태로 결합된 염소가 또한 반응기를 손상시킬 수도 있다는 것을 배제할 수 없으므로, 물질과 관련하여 총 염소 함량이 강조된다. 그러나, 총 염소에 대한 한계치를 판단할 때, 클로라이드 분율은 여전히 결정적이다. 총 염소 함량을 결정하기 위한 적합한 방법은 DIN 51408에 따른 샘플 제조 및 DIN EN ISO 10304에 따른 이온 크로마토그래피에 의한 분석을 갖는 비크볼트에 따른 연소법이다. 본 발명과 관련하여 기재된 염소 값은 비크볼트에 따라 또는 x선 형광 분석법 (XRF)에 의해 결정된다.

본 발명은 작업 실시예에 의해 하기에서 더욱 상세히 예시될 것이다.

실시예:

하기의 모든 제조는 표준 솔벤크 기술을 사용하여 보호 가스 하에 수행하였다. 용매는 사용 전에 적합한 건조제 상에서 건조시켰다 (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Author), Christina Chai (Author), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6th edition, Oxford 2009). 모든 정제 작업은 베이크트-아웃 용기에서 실시하였다. 생성물은 NMR 분광분석법에 의해 특징화하였다. 화학적 이동 (δ)은 ppm으로 보고된다.

³¹P NMR 신호는 하기와 같이 표시되었다: $SR_{31P} = SR_{IH} * (BF_{31P} / BF_{IH}) = SR_{IH} * 0.4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84). 핵 공명 스펙트럼은 브루커 아반스 (Bruker Avance) 300 또는 브루커 아반스 400으로 보고되었다.

실시예 1: 비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트의 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올과의 반응

비스(2,4-디메틸페닐) 클로로포스파이트 8 g (0.020 mol)을 트리에틸아민 3.9 ml (2.85 g, 0.028 mol)의 첨가와 함께 톨루엔 50 ml에 실온에서 용해시키고, -20°C로 평형화하였다. 교반하면서, 이 용액에 12분 이내에 톨

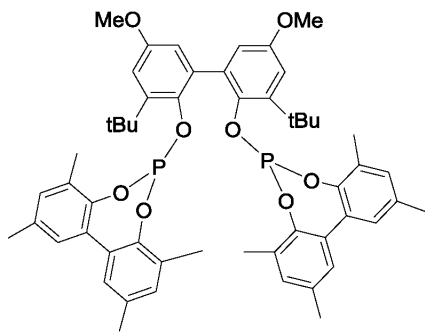
루엔 50 ml 중 3,3'-디이소프로필-5,5',6,6'-테트라메틸-[1,1'-비페닐]-2,2'-디올 3.1 g (0.009 mol)의 용액을 연속적으로 첨가하였다. 첨가를 완료하면, 혼합물을 교반하면서 실온으로 가온하였다. 후속적으로, 반응에서 형성된 히드로클로라이드를 석영 유리 필터 (프릿)에 의해 분리하고, 여과물을 오일-펌프 진공 (10^{-3} mbar)에 의해 실온에서 농축 건조시켰다. 생성된 고체를 1시간 동안 아세트니트릴 50 ml 중에서 격렬하게 교반하였다. 상이 분리된 후, 상부 상을 따라내고, 하부 상을 오일-펌프 진공 (10^{-3} mbar)에서 실온에 건조시켰다. ^1H NMR, ^{31}P NMR 및 ^{31}P - ^1H HMBC NMR (톨루엔- d_8 중에 용해됨)에 따르면, 고도로 점성인 잔류물은 73.3%의 화학식 (1)의 화합물을 함유하였다. 비크볼트에 따른 염소 값: 58 ppm.

[0128] 실시예 2: 히드로포르밀화

[0129] 파르 인스트루먼트(Parr Instruments)로부터의 100 ml 오토클레이브에서, 시스-2-부텐 5.6 g을 120°C 및 합성 가스 압력 20 bar에서 히드로포르밀화하였다 ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ (부피%)). 전구체로서, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 를 초기에 톨루엔 48.8 g에 충전하였다. 리간드를 로덤에 대해 4:1의 몰 과량으로 사용하였다. 리간드로서, 리간드 0.0779 g을 촉매 혼합물 용액에 사용하였다. 티누빈(Tinubin) 770DF를 리간드에 대해 약 1:1의 몰비로 안정화제로서 사용하였다. 또한, GC 표준물을 첨가하였다. 예상된 반응 온도에 도달한 후에, 반응물 약 6 g을 계량투입하였다.

[0130] 반응 동안, 압력은 질량 유량계로의 합성 가스 조절을 통해 일정하게 유지하였다. 교반기 속도는 1200분^{-1} 이었다. 샘플은 12시간 후에 반응 혼합물로부터 취하였다.

[0131] 또한, 화합물 (3)을 상응하는 조건 하에 시험하였다. 화합물 (3)은 EP 2 907 819 A1에 따라 제조되었다.



(3)

[0132] 표 1은 합성 가스 압력 20 bar에서의 시스-2-부텐의 히드로포르밀화의 결과를 제시한다.

[0134] 표 1:

리간드 = 화합물 (X)	[%] 단위의 알데히드 수율	% 단위의 n-펜탄알 위치선택성
X = 1*	79	98
3	66	90

[0135] * 화학식 (1)의 본 발명의 화합물

[0136] 선택성의 정의:

[0137] 히드로포르밀화에서는 n/이소 선택성 ($n/\text{이소} = \text{선형 알데히드} (= n) \text{ 대 분지형} (= \text{이소}) \text{ 알데히드의 비}$)이 있다. 여기서 n-펜탄알 위치선택성은 이러한 양의 선형 생성물이 형성되었다는 것을 의미한다. 그렇다면 나머지 백분율은 분지형 이성질체에 상응한다. 선택성 비율은 GC에서의 면적 비교에 의해 결정되었다.

[0138] 결과는 히드로포르밀화에서 화합물 (1)이 화합물 (3)보다 더 높은 수율을 가능하게 하고, 즉 보다 더 반응성이며, n/이소 비와 관련하여 더 높은 위치선택성을 특색으로 한다는 것을 둘 다 제시한다.