

Neue Organophosphorverbindungen auf Basis von Anthracentriol

Die vorliegende Erfindung betrifft Bis- und Trisphosphite enthalten mindestens ein Strukturelement auf Basis von Anthracentriol sowie deren Metallkomplexe, die Herstellung, sowie die Verwendung der Bis- und Trisphosphite als multidentate Verbindungen in katalytischen Reaktionen.

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als Hydroformylierung bzw. Oxidierung bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Rhodium und Kobaltverbindungen. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im Vergleich zur Katalyse mit Kobalt in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und führt zu Produkten mit einer höheren Wertschöpfung. Bei der durch Rhodium katalysierten Hydroformylierung werden zumeist Zusammensetzungen eingesetzt, die aus Rhodium und bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite mit jeweils dreiwertigen Phosphor P^{III} . Eine gute Übersicht über den Stand der Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

Jede katalytisch aktive Zusammensetzung - auf Basis von Kobalt oder Rhodium - hat seine spezifischen Vorzüge. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt kommen daher unterschiedliche katalytisch aktive Zusammensetzungen zum Einsatz, wie folgende Beispiele zeigen. Arbeitet man mit Rhodium und Triphenylphosphin, lassen sich α -Olefine bei niedrigeren Drücken hydroformylieren. Als Phosphor-haltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin im Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich ist, um die Selektivität der Reaktion zum kommerziell erwünschten n-Aldehydprodukt zu erhöhen.

Die Patente US 4 694 109 und US 4 879 416 beschreiben Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegasdrücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe n/i-Selektivitäten erreicht. In WO 95/30680 werden zweizählige Phosphinliganden und ihr

Einsatz in der Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, offen gelegt. Ferrocenverbrückte Bisphosphine werden beispielsweise in den Patentschriften US 4 169 861, US 4 201 714 und US 4 193 943 als Liganden für Hydroformylierungen beschrieben.

- 5 Der Nachteil von zwei- und mehrzähligen Phosphinliganden ist ein relativ hoher Aufwand, der zu ihrer Darstellung notwendig ist. Daher ist es oftmals nicht rentabel, solche Systeme in technischen Prozessen einzusetzen. Hinzu kommt eine vergleichsweise geringe Aktivität, die durch hohe Verweilzeiten reaktionstechnisch kompensiert werden muss. Dies wiederum führt zu unerwünschten Nebenreaktionen der Produkte.

10

Rhodium-Monophosphit-Komplexe in katalytisch aktiven Zusammensetzungen sind geeignet für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für endständig oxidierte Verbindungen gering. Aus EP 0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten

15 Hydroformylierung von sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten, bekannt.

Katalytisch aktive Zusammensetzungen auf Basis von Rhodium-Bisphosphit-Komplexen sind geeignet für die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformylierte Produkte entstehen.

20

Dagegen werden verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen nur im geringen Masse umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das Standzeitverhalten dieser katalytisch aktiven Zusammensetzungen, unter anderem wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von

25 substituierten Bisaryldiolen als Bausteine für die Phosphitliganden, wie in EP 0 214 622 oder EP 0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.

30

Der Literatur zufolge sind die katalytisch aktiven Zusammensetzungen dieser Liganden auf Basis von Rhodium äußerst aktiv in der Hydroformylierung von α -Olefinen. In den Patenten US 4 668 651, US 4 748 261 und US 4 885 401 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen α -Olefine, aber auch 2-Buten mit hoher Selektivität zu den terminal oxidierten Produkten umgesetzt werden können. Zweizählige Liganden dieses Typs wurden auch zur Hydroformylierung von Butadien eingesetzt (US 5 312 996).

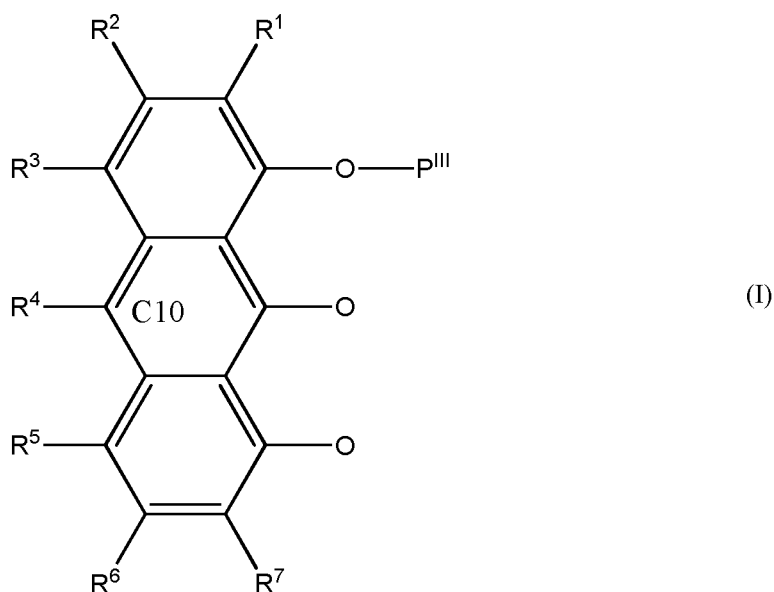
Die in EP 1 294 731 offenbarten Bisphosphite weisen bei der Hydroformylierung von Octengemischen Olefinumsätze bis zu 98 % auf. Jedoch ist die ebenfalls gewünschte n-Selektivität zum Nonanal mit 36,8 % bis maximal 57,6 % verbesserungswürdig. Dies gilt umso mehr, als dass die Verwendung der katalytisch aktiven Zusammensetzung in technischen
5 Prozessen eine Standzeit verlangt, welche sich in Tagen anstelle von Stunden bemisst.

Obgleich die genannten Bisphosphite gute Liganden für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren sind, ist es wünschenswert, neue Liganden zu entwickeln.

10 Diese neuen Liganden sollen:

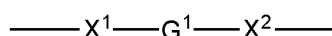
- hohe n-Selektivitäten bei der ,Hydroformylierung von Olefinen oder olefinhaltigen Gemischen mit innenständigen Doppelbindungen - somit isomerisierende Eigenschaften - aufweisen;
- zudem eine verbesserte Beständigkeit gegenüber inherenten Katalysatorgiften, wie z.B.
15 Wasser, besitzen und somit eine verlängerte Standzeit bei der Verwendung in einer katalytisch aktiven Zusammensetzung zur Hydroformylierung ermöglichen;
- als auch die bekannte Neigung von Rhodium in katalytisch aktiven Zusammensetzungen zur Cluster-Bildung unterdrücken, womit ebenfalls eine verlängerte Standzeit bei der Verwendung in einer katalytisch aktiven
20 Zusammensetzung zur Hydroformylierung realisiert wird.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine erfindungsgemäße Verbindung, welche das Strukturelement (I) aufweist:



und,

- die Verbindung mindestens zwei O-P^{III}-Bindungen aufweist, wobei diese von dem gleichen P^{III} oder von unterschiedlichen P^{III} ausgehen können;
- für den Fall, dass das Strukturelement (I) zweimal in der Verbindung vorkommt, diese über eine C10-C10'-Kohlenstoffbindung oder über die folgende X¹-G¹-X²-Einheit miteinander verbunden sind:



wobei X¹ mit einem P^{III} des ersten Strukturelements (I) verbunden ist, und X² mit einem P^{III} des zweiten Strukturelements (I),

mit G¹ = lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution;

wobei X¹, X² ausgewählt ist aus: O, NY¹, CY²Y³ ;

wobei die Bedeutung für X¹ und X² unabhängig voneinander gewählt sein kann;

wobei Y¹, Y², Y³ ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte aliphatische,

unsubstituierte oder substituierte aromatische Kohlenwasserstoffgruppe;

wobei die Bedeutung für jedes Y¹ bis Y³ unabhängig voneinander gewählt sein kann;

wobei zwei oder mehr der Y¹ bis Y³ kovalent miteinander verknüpft sein können;

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; F, Cl, Br, I, $-OR^8$, $-C(O)R^9$, $-CO_2R^{10}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{11}$, $-SOR^{12}$, $-SO_2R^{13}$, $-SO_3R^{14}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{15}R^{16}$;

- 5 wobei R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{17}$;

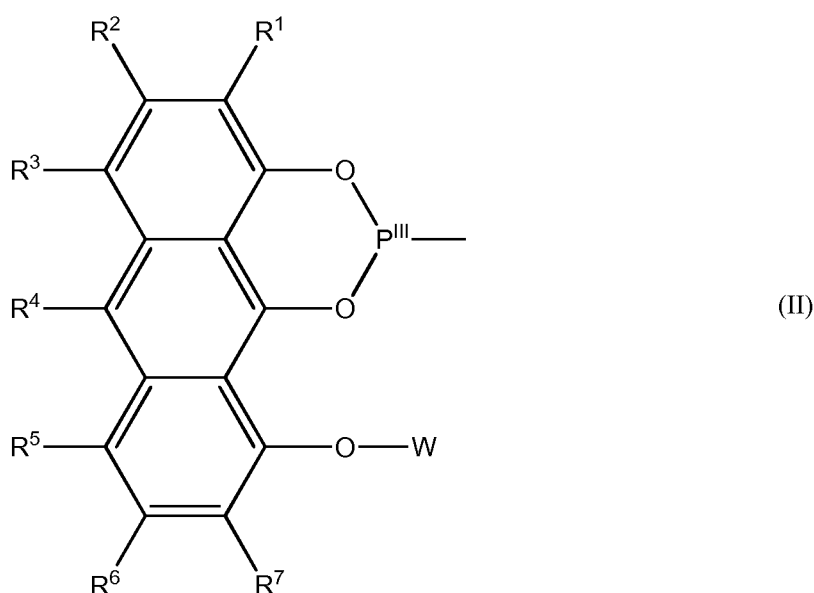
wobei R^{17} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder
 10 verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; wobei zwei oder mehr der R^1 bis R^{17} kovalent miteinander verknüpft sein können;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann.

15

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Verbindung das Strukturelement (II) auf:

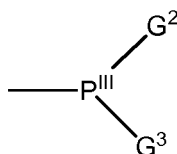


20

wobei W ausgewählt ist aus:

- Wasserstoff;
- aliphatische, aromatische, heteroaromatische, kondensierte aromatische, kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution;
- eine $P^{III}(G^2)(G^3)$ -Gruppe:

5



wobei G^2 und G^3 jeweils ausgewählt ist aus: Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, I, oder $-OR^{18}$, $-C(O)R^{19}$, $-CO_2R^{20}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{21}$, $-SOR^{22}$, $-SO_2R^{23}$, $-SO_3R^{24}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{25}R^{26}$;

wobei R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{27}$;

wobei R^{27} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; F, Cl, Br, I;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

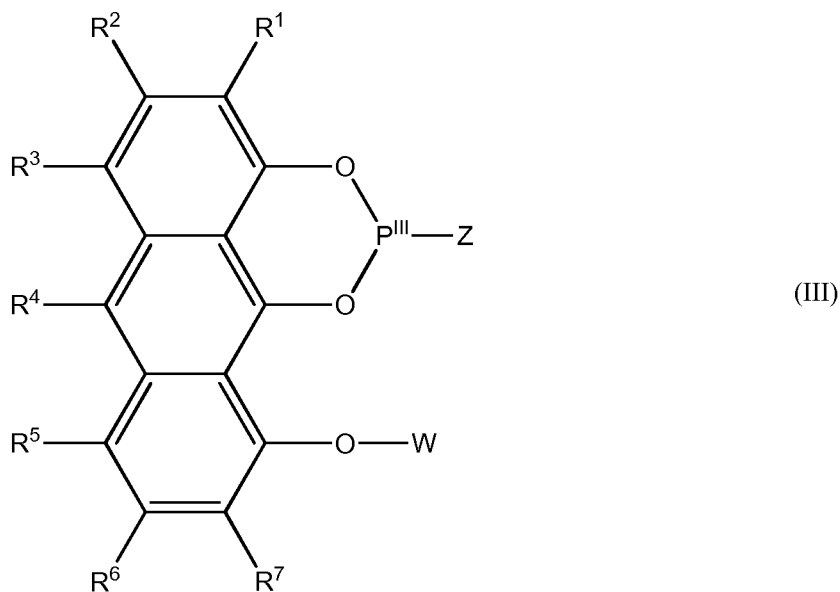
wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann,

wobei die Bedeutung für G^2 und G^3 unabhängig voneinander gewählt sein kann, und G^2 und G^3 kovalent miteinander verknüpft sein können,

- $SiR^{28}R^{29}R^{30}$; mit R^{28} , R^{29} , R^{30} = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; wobei die Bedeutung für R^{28} , R^{29} und R^{30} unabhängig voneinander gewählt sein kann und wobei R^{28} und R^{29} kovalent miteinander verknüpft sein können.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Verbindung das Strukturelement (III) auf:

30



wobei Z für G^4 oder eine $X^1-G^1-X^2$ -Einheit steht,

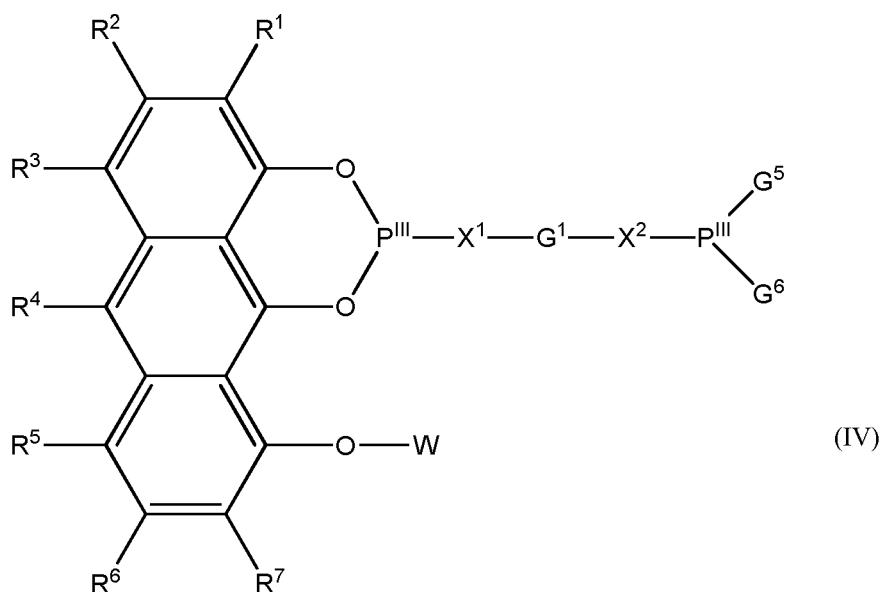
- 5 und G^4 ausgewählt ist aus: Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, I, oder $-OR^{31}$, $-C(O)R^{32}$, $-CO_2R^{33}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{34}$, $-SOR^{35}$, $-SO_2R^{36}$, $-SO_3R^{37}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{38}R^{39}$, wobei R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{40}$;
- 10 wobei R^{40} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium,

- 15 und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Verbindung das Strukturelement (IV) auf:



wobei G^5 und G^6 ausgewählt ist aus: Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, I, oder $-OR^{41}$, $-C(O)R^{42}$, $-CO_2R^{43}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{44}$, $-SOR^{45}$, $-SO_2R^{46}$, $-SO_3R^{47}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{48}R^{49}$,

wobei R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} , R^{49} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{50}$;

wobei R^{50} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann,

wobei die Bedeutung für G^5 und G^6 unabhängig voneinander gewählt sein kann, und G^5 und G^6 kovalent miteinander verknüpft sein können.

In einer Ausführungsform der Erfindung steht W für eine $P^{III}(G^2)(G^3)$ -Gruppe.

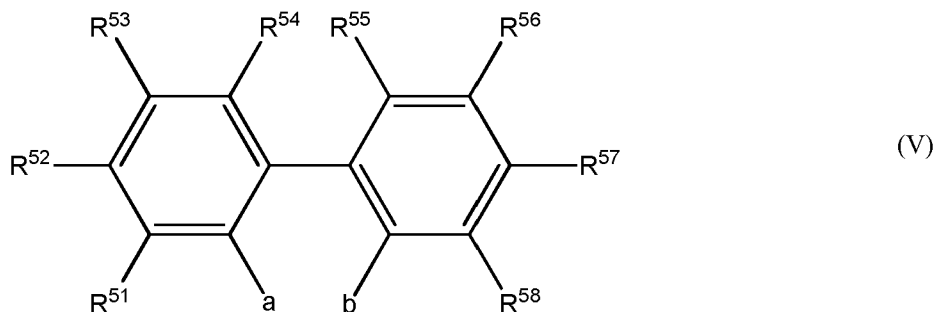
In einer Ausführungsform der Erfindung ist G^2 , $G^3 = -OR^{18}$.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist G^5 , $G^6 = -OR^{41}$.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist $X^1, X^2 = O$.

In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst G^1 eine Bisarylengruppe mit beliebiger weiterer
5 Substitution.

In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst G^1 das Strukturelement (V):



10 mit $R^{51}, R^{52}, R^{53}, R^{54}, R^{55}, R^{56}, R^{57}, R^{58}$ = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, oder I; oder $-OR^{59}, -COR^{60}, -CO_2R^{61}, -CO_2M^1, -SR^{62}, -SOR^{63}, -SO_2R^{64}, -SO_3R^{65}, -SO_3M^2,$
15 $-NR^{66}R^{67}$, oder $N=CR^{68}R^{69}$; wobei die Bedeutung für jedes R^{51} bis R^{58} unabhängig voneinander gewählt sein kann und wobei zwei oder mehr der R^{51} bis R^{58} kovalent miteinander verknüpft sein können;

wobei $R^{59}, R^{60}, R^{61}, R^{62}, R^{63}, R^{64}, R^{65}, R^{66}, R^{67}$ ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische
20 Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{68}$;

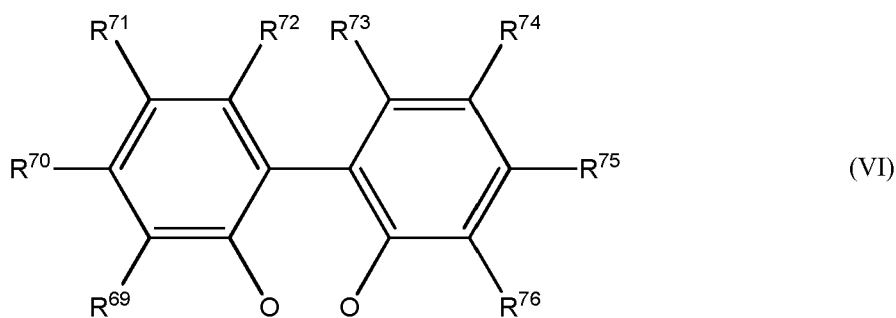
wobei R^{68} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

25 wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann, und mit a und b als Anknüpfungspunkte an X^1 und X^2 .

In einer Ausführungsform der Erfindung sind G^2 und G^3 kovalent miteinander verknüpft.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Verknüpfungen G^2 - G^3 folgendes Strukturelement (VI) auf:



mit R^{69} , R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, oder I; oder $-OR^{77}$, $-COR^{78}$, $-CO_2R^{79}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{80}$, $-SOR^{81}$, $-SO_2R^{82}$, $-SO_3R^{83}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{84}R^{85}$, oder $N=CR^{86}R^{87}$; wobei die Bedeutung für jedes R^{69} bis R^{76} unabhängig voneinander gewählt sein kann und wobei zwei oder mehr der R^{69} bis R^{76} kovalent miteinander verknüpft sein können;

wobei R^{77} , R^{78} , R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{86}$;

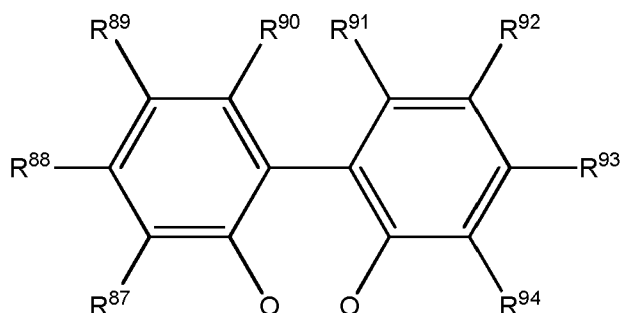
wobei R^{86} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann.

In einer Ausführungsform der Erfindung sind G^5 und G^6 kovalent miteinander verknüpft.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Verknüpfungen G^5 - G^6 folgendes Strukturelement (VII) auf:



(VII)

mit R^{87} , R^{88} , R^{89} , R^{90} , R^{91} , R^{92} , R^{93} , R^{94} = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, oder I; oder $-OR^{95}$, $-COR^{96}$, $-CO_2R^{97}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{98}$, $-SOR^{99}$, $-SO_2R^{100}$, $-SO_3R^{101}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{102}R^{103}$, oder $N=CR^{104}R^{105}$; wobei die Bedeutung für jedes R^{31} bis R^{38} unabhängig voneinander gewählt sein kann und wobei zwei oder mehr der R^{86} bis R^{93} kovalent miteinander verknüpft sein können;

wobei R^{95} , R^{96} , R^{97} , R^{98} , R^{99} , R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{104}$;

wobei R^{104} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann.

In einer Ausführungsform der Erfindung entspricht die $P^{III}(G^2)(G^3)$ -Gruppe von der Strukturformel der $P^{III}(G^5)(G^6)$ -Gruppe.

Neben der Verbindung an sich wird auch Komplexverbindungen beansprucht, welche eine solche Verbindung umfassen.

In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst die Komplexverbindung eine Verbindung wie sie zuvor beschrieben wurde und mindestens ein Metall-Zentralatom, wobei die Verbindung über mindestens ein P^{III} an das Metall-Zentralatom koordiniert ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung ist das Metall-Zentralatom ausgewählt aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems der Elemente.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Metall-Zentralatom Rhodium.

5

Neben der Komplexverbindung selbst wird auch eine Zusammensetzung beansprucht, welche eine solche Komplexverbindung umfasst.

10 In einer Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Verbindung, wie sie zuvor beschrieben wurde, die nicht an ein Metall-Zentralatom koordiniert ist, und eine Komplexverbindung, wie sie zuvor beschrieben wurde.

Neben der Zusammensetzung wird auch die Verwendung eines solchen beansprucht.

15 In einer Ausführungsform wird die Zusammensetzung als katalytisch aktive Zusammensetzung in der Synthese organischer Verbindungen verwendet.

In einer Ausführungsform wird die Zusammensetzung als katalytisch aktive Zusammensetzung in einem Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen verwendet.
20

Des Weiteren wird ein mehrphasiges Reaktionsgemisch beansprucht.

25 In einer Ausführungsform enthält das mehrphasige Reaktionsgemisch ein olefinisch ungesättigtes Kohlenwasserstoffgemisch, ein Gasgemisch enthaltend Kohlenmonoxid und Wasserstoff, Aldehyde, eine Zusammensetzung, wie sie zuvor beschrieben wurde, als katalytische aktive Zusammensetzung.

Des Weiteren wird auch ein Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen zu Aldehyden beansprucht.
30

In einer Variante umfasst dieses Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Bereitstellen eines Gemisches olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe;
- b) Zugabe einer wie zuvor beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzung;
- c) Einleiten eines Gemisches, welches Kohlenmonoxid und Wasserstoff aufweist;

- d) Erwärmen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 120 °C;
- e) Aufbau eines Drucks im Bereich von 1,0 bis 6,4 MPa;
- f) nach Abschluß der Reaktion Abtrennung des olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemisches.

In einer Variante des Verfahrens umfasst dieses als zusätzlichen Verfahrensschritt:

- g) Abtrennung und Rückführung von unumgesetzten, olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemisch in den Verfahrensschritt a).

In einer Variante des Verfahrens umfasst dieses als zusätzlichen Verfahrensschritt:

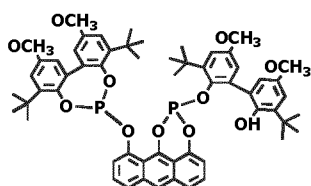
- h) Abtrennung und Rückführung der zur beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzung in den Verfahrensschritt b).

In einer Variante des Verfahrens umfasst dieses als zusätzlichen Verfahrensschritt:

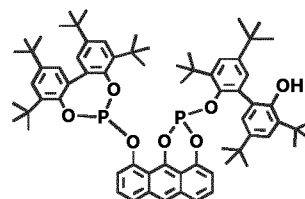
- i) Abtrennung und Rückführung des unumgesetzten Gasgemischs, enthaltend Kohlenmonoxid und Wasserstoff in den Verfahrensschritt c).

Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele für erfindungsgemäße Verbindungen aufgezeigt:

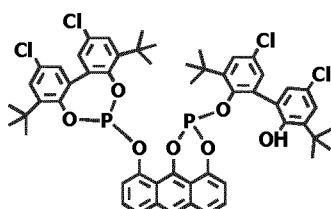
Ausführungsbeispiele von erfindungsgemäßen Bidentat-Verbindungen mit zwei Phosphoratomen:



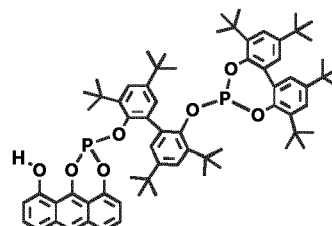
1



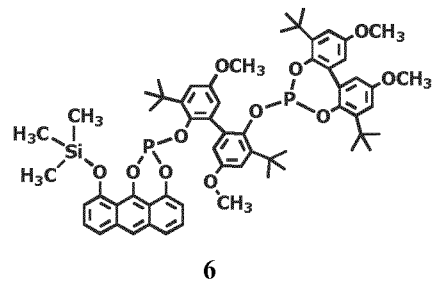
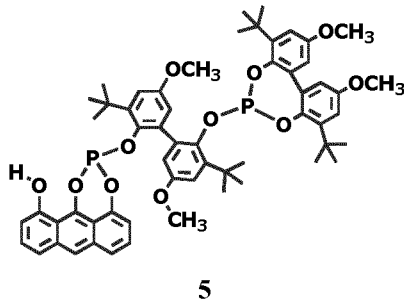
2



3

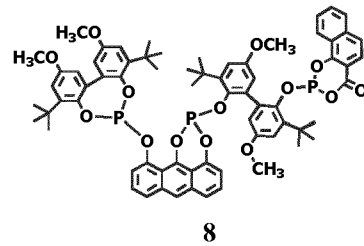
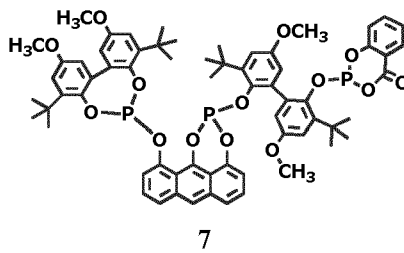


4

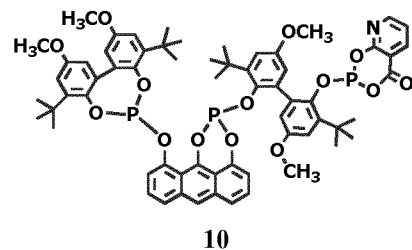
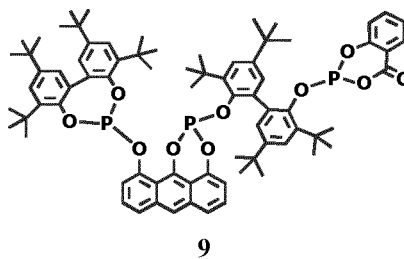


5

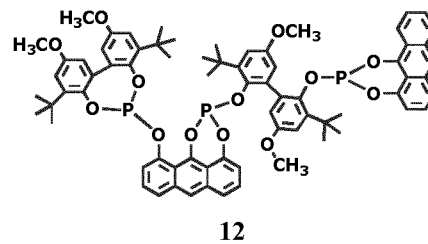
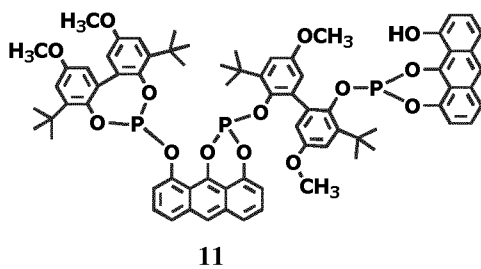
Ausführungsbeispiele von erfindungsgemäßen Tridentat-Verbindungen mit drei Phosphoratomen:



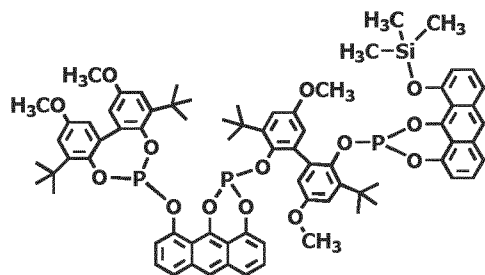
10



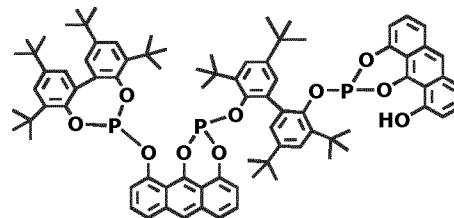
15



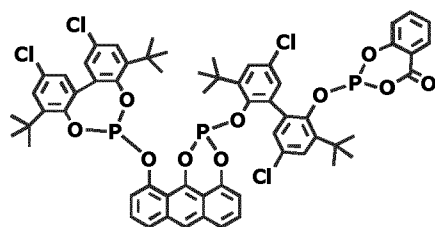
15



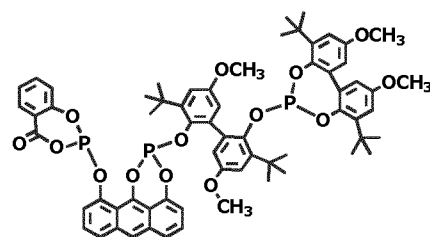
13



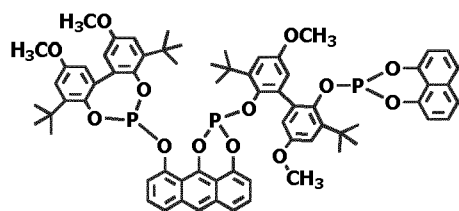
14



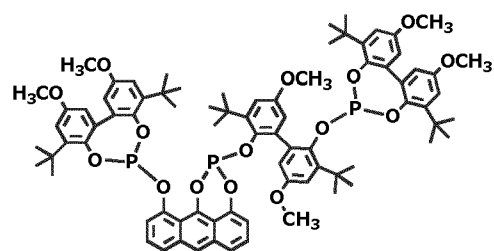
15



16



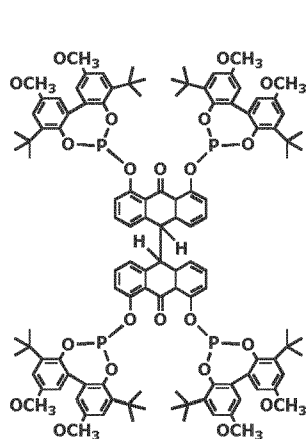
17



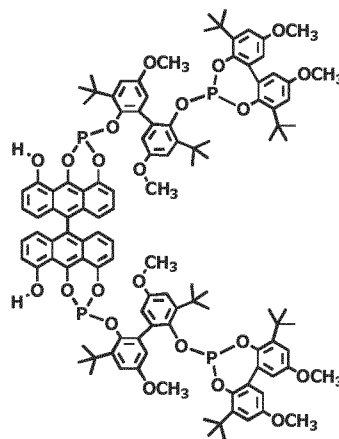
18

5

10 Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Quatrodentat-Verbindungen mit vier Phosphoratomen:



19



20

Synthesevorschriften ausgewählter Verbindungen**Verbindung 1**

Eine Suspension von 1,8,9-Antracentriol (0,3549 g; 1,5686 mmol) in Toluol (6 ml) wird bei 0°C unter Rühren mit Triethylamin (0,69 ml; 4,939 mmol) und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 4,8-Di-*tert*-butyl-6-chloro-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphopin (1,3267 g; 3,1372 mmol) in Toluol (15 ml) versetzt. Man läßt über Nacht rühren, filtriert und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Der bei 40°C für 2 h bei 0,1 KPa getrocknete Rückstand wird säulenchromatografisch gereinigt (Laufmittel Dichlormethan, $R_f = 0,62$). Ausbeute: 1,39 g (1,39 mmol; 89 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{58}H_{64}O_{11}P_2 = 999,08$ g/mol): C 70,17 (69,73); H 6,50 (6,46); P 6,07 (6,20) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 0,95-1,59 (36 H); 3,76-3,88 (8 Signale, 12 H); 4,68-5,27 (1 H); 6,24-8,00 (15 H). Diastereomerenverhältnis= 1:5. CI-MS: (Isobutan, pos.) m/e 1055 (18%, $M^+ + i-C_4H_8$), 999 (63%, M^+).

Verbindung 2

Eine Suspension von 1,8,9-Antracentriol (1,076 g; 4,755 mmol) in Toluol (18 ml) wird unter Rühren mit Triethylamin (2,09 ml; 14,973 mmol) und anschließend bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-6-chlorodibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphopin (4,518 g; 9,511 mmol) in Toluol (45 ml) versetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und zusätzlich 2 h bei 70 °C, filtriert und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird säulenchromatografisch vorgereinigt (Laufmittel Hexan/Dichlormethan= 1:2, $R_f = 0,72$) und ergibt eine Rohausbeute von 4,27 g (3,869 mmol, 81 %). Reines Material erhält man durch Umkristallisation aus heißem Acetonitril. Elementaranalyse (ber. für $C_{70}H_{88}O_7P_2 = 1103,41$ g/mol): C 76,00 (76,20); H 7,86 (8,04); P 5,41 (5,61) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 0,80-1,45 (72 H), 4,62 -5,13 (1 H), 5,69-7,84 (15 H) ppm. CI-MS (Isobutan, pos. : m/e 1103 (100%, M^+).

Verbindung 3

Eine Suspension von Antracentriol (0,629 g; 2,782 mmol) in Toluol (14 ml) wird bei 0°C unter Rühren mit Triethylamin (0,866 g; 8,76 mmol) und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 4,8-Di-*tert*-butyl-2,6,10-trichlorodibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphopin (2,611 g; 5,563 mmol) in Toluol (26 ml) versetzt. Man lässt über Nacht rühren, filtriert und engt das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Umkristallisation aus Hexan (65 ml) ergibt ein angereichertes Produkt (ca. 85 %), welches für die weitere Synthese eingesetzt wurde. Ausbeute: 1,479 g (1,455 mmol; 52%). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 102.8 (s, br), 105.5 (s, br), 136.5 (s, br), 138.3 (s, br) ppm.

Verbindung 4

Unter Rühren wird eine Lösung aus 1,8,9-Anthracentriol (0,207 g; 0,928 mmol) und Triethylamin (0,294 g; 2,92 mmol) in Toluol (10 ml) bei -20 °C tropfenweise mit einer Lösung aus Verbindung
5 **24** (0,882 g, 0,928 mmol) in Toluol (10 ml) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne
eingengt. Der erhaltene Feststoff wird 2 h bei 50 °C/ 0,1 KPa getrocknet und aus Acetonitril
(100 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,391 g (0,411 mmol; 44 %). Elementanalyse (ber. für
 $C_{70}H_{88}O_7P_2 = 1103,40$ g/mol): C 75,16 (76,20); H 8,25 (8,04); P 5,43 (5,61) %. ^{31}P -NMR
10 (CD_2Cl_2) : δ 102,8 (s, br); 109,8 (s, br); 142,2 (s, br); 142,7 (d, $J_{PP} = 6$ Hz) ppm Laut NMR-
Spektroskopie liegen zwei diastereomere Produkte vor. EI-MS: m/e 1102 (5 %, M^+).

Verbindung 5

Eine Lösung aus 1,8,9-Anthracentriol (0,538 g; 2,378 mmol) und Triethylamin (0,757 g; 7,49
15 mmol) in Toluol (20 ml) wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung aus **21** (2,011 g; 2,378
mmol) in Toluol (30 ml) bei -20 °C versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird
die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Der erhaltene
Feststoff wird 2 h bei 50 °C/ 0,1 KPa getrocknet und mittels Säulenchromatographie gereinigt
(Eluent: Dichlormethan, $R_f = 0.46$ und 0.51, zwei Diastereoisomere). Ausbeute: 1,263 g (1,264
20 mmol; 53 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{58}H_{64}O_{11}P_2 = 999.08$ g/mol): C 68,96 (69.73); H 6,28
(6,46); P 6,17 (6,20) %. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2) : δ 104,3 (d, $J_{PP} = 37$ Hz); 108,5 (d, $J_{PP} = 37$ Hz);
138,4 (s, br); 140,5 (s, br) ppm. EI-MS: m/e 998 (2%, M^+).

Verbindung 6

25 Eine Lösung aus **5** (0,994 g; 0,995 mmol) in THF (7 ml) wird mit Hexamethyldisilazan (0,802 g;
4,98 mmol), gelöst in THF (12 ml), versetzt. Die Reaktionslösung wird 10 h unter Rückfluss
erhitzt und danach im Vakuum zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wird 2 h bei 50
°C/ 0,1 KPa getrocknet. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0,877 g
(0,819 mmol; 82 %). 1H -NMR (CD_2Cl_2) : δ 0,15-1,31 (45 H); 3,62-3,81 (12 H); 6,17-7,94 (m, 15
30 H) ppm.

Verbindung 7

Eine Lösung von **1** (0,966 g; 0,967 mmol) in Toluol (12 ml) wird bei Raumtemperatur unter
Rühren mit Triethylamin (0,42 ml; 3,035 mmol) und anschließend bei 0°C mit einer Lösung von

2-Chloro-4H-benzo[d][1,3,2]dioxaphosphinin-4-on (0,196 g; 0,967 mmol) in Toluol (4 ml) versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt, der Rückstand 3 h bei 40° C / 0,1 KPa getrocknet und dann säulenchromatografisch gereinigt (Laufmittel Hexan/ Dichlormethan, 1:10, R_f = 0,8). Ausbeute: 5 1,095 g (0,939 mmol, 97 %) Elementaranalyse (ber. für $C_{65}H_{67}O_{14}P_3$ = 1165,15 g/mol): C 67,50 (67,01); H 5,80 (5,80); P 8,04 (7,97) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 1,08-1,65 (36 H); 3,68-3,94 (12 H); 6,10-8,10 (19 H) ppm. ESI-TOF HRMS (MeOH/ 0.1% HCOOH in H_2O 90:10) m/e 1187.3633 (100%, $M+Na$)⁺.

10 Verbindung 8

Eine Lösung von **1** (2,0 g; 2,002 mmol) in Toluol (20 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triethylamin (0,88 ml; 6,314 mmol) und anschließend bei 0°C mit einer Lösung von 2-Chloro-4H-naphtho[1,2-d][1,3,2]dioxaphosphinin-4-one (0,656 mg; 2,602 mmol) in Toluol (7 ml) versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht und filtriert. Das Filtrat wird 15 im Vakuum zur Trockne eingeengt, der Rückstand 1 h bei 50° C / 0,1KPa getrocknet und dann säulenchromatografisch gereinigt (Laufmittel Hexan/ Dichlormethan, 1:10, R_f = 0,62). Ausbeute: 2,07 g (1,703 mmol; 85 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{69}H_{69}O_{14}P_3$ = 1215,21 g/mol): C 68,05 (68,20); H 5,85 (5,72); P 7,27 (7,65) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 1,09-1,65 (36 H); 3,66-3,96 (12 H), 6,11-8,24 (21 H) ppm. CI-MS (Isobutan, pos.): m/e 1214 (1 %, M^+), 1044.

20

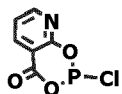
Verbindung 9

Eine Lösung von **2** (1,329 g; 1,204 mmol) in Toluol (15 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triethylamin (0,53 ml; 3,781 mmol) und anschließend bei 0°C mit einer Lösung von 2-Chloro-4H-benzo[d][1,3,2]dioxaphosphinin-4-on (0,243 mg; 1,204 mmol) in Toluol (5 ml) 25 versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt 48 h und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt, der Rückstand 1 h bei 50° C / 0,1 KPa getrocknet und dann säulenchromatografisch gereinigt (Laufmittel Hexan/ Dichlormethan, 2:1, R_f = 0,22). Ausbeute: 1,14 g (0,898 mmol; 74 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{77}H_{91}O_{10}P_3$ = 1269,48 g/mol): C 73,07 (72,85); H 7,25 (7,23); P 7,37 (7,32) %. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 102,5-103,7 (1 P); 118,5-119,8 (1 P); 135,6-136,3 (1 P) ppm. EI-MS: m/e 1268 (38 %, M^+-H), 1085 (43 %).

30

Verbindung 10

a) Chlorophosphit aus 2-Hydroxynicotinsäure, 2-Chloro-4H-[1,3,2]dioxaphosphinino[4,5-b]pyridin-4-on



Eine Lösung von 2-Hydroxynicotonsäure (0,5 g; 3,594 mmol) und Triethylamin (1,5 ml; 10,783 mmol) in THF (20 ml) wird unter Rühren mit PCl_3 (0,494 g; 3,594 mmol), gelöst in THF (8 ml) bei -20°C , versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur und 2 h bei 70°C wird die
 5 Reaktionslösung filtriert und der Feststoff mit THF (5 ml) gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der gelbe Rückstand 1 h bei 50°C / 0,1 kPa getrocknet. Ausbeute: 0,519 g (2,550 mmol; 71%). Der Feststoff besitzt laut NMR-Spektroskopie eine Reinheit von 95 mol-% und wurde ohne weitere Reinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

10 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7,37 (dd, 1H); 8,40 (dd, 1H); 8,53 (dd, 1H) ppm.

b) Umsetzung zu **Verbindung 10**

Eine Lösung von **1** (1,859 g; 1,861 mmol) in Toluol (22 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triethylamin (0,82 ml; 5,869 mmol) und anschließend bei 0°C mit einer Lösung von
 15 2-Chloro-4H-[1,3,2]dioxaphosphino[4,5-b]pyridin-4-on (0,4544 g; 2,233 mmol) in Toluol (14 ml) versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht, filtriert und wäscht den Filterkuchen mit THF (2x 4ml). Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum zur Trockne eingeeengt und 3 h bei 50°C / 1 mbar getrocknet. Der Rückstand wird über Nacht mit 50 ml Hexan verrührt. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und trocknet die
 20 erhaltene Festsubstanz 5 h bei 70°C / 0,1 kPa. Ausbeute: 2,00 g (1,715 mmol, 92 %). Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{O}_{14}\text{NP}_3$: 1166,14 g/mol): C 64,48 (65,92); H 5,70 (5,70); P 7,98 (7,97); N 1,36 (1,20) $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 0,77-1,62 (36 H); 3,56-3,74 (12 H); 5,89-8,44 (18 H) ppm. EI-MS: m/e 1165 (13 %, M^+).

25 **Verbindung 11**

Eine Lösung von **22** (2,135 g; 1,941 mmol) in Toluol (18 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triethylamin (1,08 ml; 7,765 mmol) und anschließend bei 0°C mit festem 1,8,9-Anthracenriol (0,439 g; 1,941 mmol) versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und trocknet 5 h bei 50°C / 0,1 kPa.
 30 Ausbeute: 2,35 g (1,875 mmol, 96 %). Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{71}\text{O}_{14}\text{P}_3$: 1253,26 g/mol): C 69,18 (69,00); H 5,86 (5,71); P 7,34 (7,42) %. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 0,77-1,46 (36 H); 3,41-3,71 (12 H); 5,78-8,42 (22 H); 12,06+12,76 (1 H) ppm. EI-MS: m/e 1253 (2%, M^+), 999 (100%).

Verbindung 12

Eine Lösung von **22** (1,082 g; 0,983 mmol) in Toluol (10 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triethylamin (0,55 ml; 3,934 mmol) und anschließend bei 0 °C mit festem Anthracendiol-1,9 (0,207 g; 0,983 mmol) versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht und anschließend 2 h bei 70 °C, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und trocknet 4 h bei 60 °C / 0,1 kPa. Der Rückstand wird säulenchromatografisch gereinigt (Dichlormethan/Hexan=1:1, R_f = 0,27). Ausbeute: 0,931 g (0,752 mmol, 76 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{72}H_{71}O_{13}P_3$ = 1237,26 g/mol): C 69,77 (69,90); H 5,93 (5,78); P 7,52 (7,51) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 0,90-1,65 (36 H); 3,61-3,91 (12 H); 6,05-8,28 (23 H) ppm. EI-MS: m/e 1238 (11 %, M^+), 982 (43 %), 579 (100 %).

Verbindung 13

Eine Lösung aus **11** (0,674 g; 0,537 mmol) in THF (4 ml) wird tropfenweise mit einer Lösung aus Hexamethyldisilazan (0,433 g; 2,689 mmol) in THF (8 ml) versetzt, 14 h unter Rückfluss gekocht und dann zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (Eluent Hexan/Dichlormethan, 1:2, R_f = 0,47). Ausbeute: 0,482 g (0,364 mmol; 68 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{75}H_{79}O_{14}P_3Si$ = 1325,44 g/mol): C 67,59 (67,96); H 6,09 (6,01); P 6,89 (7,01); Si 2,15 (2,12) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 0,00-1,53 (45 H); 3,20-3,75 (12 H); 5,88-7,91 (22 H) ppm. Laut NMR-Spektroskopie liegen zwei diastereomere Produkte vor. ESI/TOF-HRMS: m/e 1325,45076 ($M+H$) $^+$.

Verbindung 14

Eine Lösung aus **23** (0,47 g; 0,390 mmol) und Triethylamin (0,158 g; 1,561 mmol) in Toluol (5 ml) wird bei 0 °C mit festem 1,8,9-Anthracentriol (0,088 g; 0,390 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur und 2 h bei 70 °C wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (Eluent Hexan/Dichlormethan, 2:1, R_f = 0,4) Ausbeute: 0,270 g (0,199 mmol; 51 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{84}H_{95}O_{10}P_3$ = 1357,58 g/mol): C 74,30 (74,32); H 6,89 (7,05); P 6,80 (6,85) %. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 103,2 (s, br); 104,2 (s, br); 104,4 (d, J_{PP} = 10 Hz); 104,7 (s, br); 105,3 (s); 106,4 (d, J_{PP} = 10 Hz); 135,6 (s, br); 136,0 (s, br); 136,3 (s, br) ppm. Laut NMR-Spektroskopie liegen drei diastereomere Produkte vor. ESI/TOF-HRMS: m/e 1357,62109 ($M+H$) $^+$.

Verbindung 15

Eine Lösung aus **3** (1,479 g; 1,455 mmol) und Triethylamin (0,462 g; 4,568 mmol) in Toluol (20 ml) wird unter Rühren mit einer Lösung aus 2-Chlor-4H-benzo[d][1,3,2]dioxaphosphinin-4-on (0,338 g; 1,673 mmol) in Toluol (10 ml) bei 0 °C versetzt. Nach Rühren über Nacht bei
5 Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird 2 h bei 50 °C/ 0,1 KPa getrocknet und zur Reinigung aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 1,133 g (0,958 mmol; 66 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{61}H_{55}O_{10}P_3Cl_4$ = 1182,82 g/mol): C 61,49 (61,94); H 4,71 (4,69); P 7,85 (7,86) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 0,82-1,46 (36 H); 5,98-7,94 (19 H_{arom}); Laut NMR-Spektroskopie liegen sechs
10 diastereomere Produkte vor. EI-MS: m/e 1182 (10 %, M^+).

Verbindung 16

Eine Lösung aus **5** (0,999 g; 1 mmol) in Toluol (12 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triethylamin (0,53 ml; 3,781 mmol) und anschließend bei 0 °C mit einer Lösung aus 2-
15 Chlor-4H-benzo[d][1,3,2]dioxaphosphinin-4-on (0,203 g; 1 mmol) in Toluol (4 ml) versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt, der Rückstand 3 h bei 40 °C / 0,1 KPa getrocknet und dann säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Hexan / Dichlormethan, 1:10, R_f = 0,8). Ausbeute: 1,107 g (0,950 mmol, 95 %) Elementaranalyse (ber. für $C_{65}H_{67}O_{14}P_3$ = 1165,15
20 g/mol): C 67,35 (67,01); H 5,80 (5,80); P 8,01 (7,97) %. ESI-TOF HRMS (MeOH/ 0.1% HCOOH in H_2O 90:10) m/e 1187.3633 (100%, $M+Na^+$).

Verbindung 17

Zu einer Lösung aus **1** (1,487 g, 1,489 mmol) und Triethylamin (0,472 g; 4,673 mmol) in Toluol
25 (17 ml) wird bei 0 °C eine Lösung aus 2-Chlornaphtho[1,8-de][1,3,2]dioxaphosphinin (0,333 g; 1,489 mmol) in Toluol (10 ml) gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wird 2 h bei 50 °C/ 0,1 KPa getrocknet und aus Acetonitril (20 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 1,087 g (0,915 mmol; 61 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{68}H_{69}O_{13}P_3$ = 1187,20
30 g/mol): C 68,67 (68,80); H 5,90 (5,86); P 7,83 (7,83) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 1,00-1,63 (36 H); 3,67-3,89 (12 H); 6,02-8,02 (21H) ppm. EI-MS: m/e 1187 (20 %, M^+).

Verbindung 18

Eine Lösung von **1** (1,289g; 1,289 mmol) in THF (12 ml) wird bei -20 °C mit einer äquimolaren Menge n-BuLi in Hexan (5 ml) versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht und gibt die so erhaltene Mischung bei 0 °C zu einer Lösung von 4,8-Di-*tert*-butyl-6-chloro-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin (0,545 g; 1,289 mmol) in THF (9 ml). Die Mischung wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit Toluol (12 ml) verrührt, man filtriert, engt das Filtrat im Vakuum ein und trocknet 3 h bei 50 °/ 0,1 KPa. ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ 102,8; 104,4; 106,6; 109,6; 132,8; 134,4; 134,9; 136,9; 143,4 ppm.

Verbindung 19

a) dimeres Antracentriol nach: W. Geiger, Chem. Ber. 1974, 107, 2976-2984.

b) Eine Suspension des Antracentriol-Dimeren (0,298 g; 0,6615 mmol) in Toluol (2 ml) wird unter Rühren mit Triethylamin (0,29 ml; 2,083 mmol) und anschließend bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 4,8-Di-*tert*-butyl-6-chloro-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin (1,119 g; 2,646 mmol) in Toluol (10 ml) versetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und zusätzlich 6 h bei 70 °C, filtriert, wäscht den Frittenrückstand mit warmem Toluol (5 ml) und engt die Filtrate im Vakuum zur Trockne ein. Rohausbeute: 0,589 g (0,295 mmol, 44 %). Nach Verrühren mit Acetonitril (10 ml), Filtration, Aufnehmen des Frittenrückstandes in THF (5 ml) und Zugabe von Acetonitril (8 ml) erfolgt Kristallisation. Der erhaltene Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Elementaranalyse (ber. für C₁₁₆H₁₂₆O₂₂P₄= 1996,15 g/mol): C 69,48 (69,80); H 6,20 (6,36); P 6,15 (6,21) %. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 1,35 (36 H); 1,37 (36 H); 3,37 (2 H); 3,66 (12 H); 3,71 (12 H), 5,60-6,93 (28 H) ppm. ESI/TOF-HRMS: *m/e* 1995,7740 (M⁺) , EI-MS: *m/e* 998 (47 %, Homolyseprodukt unter Anregungsbedingungen der EI-MS).

Verbindung 20 (x 2 Toluol)

Eine Suspension des Antracentriol-Dimeren (0,400 g; 0,888 mmol) in Toluol (28 ml) wird unter Rühren mit Triethylamin (0,4 ml; 2,892 mmol) und anschließend bei -20 °C tropfenweise mit einer Lösung von **21**, 4,8-Di-*tert*-butyl-6-(3,3'-di-*tert*-butyl-2'-(dichlorophosphinoxy)-5,5'-dimethoxybiphenyl-2-yloxy)-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2] dioxaphosphepine, (1,488 g; 1,776 mmol) in Toluol (32 ml) versetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und zusätzlich 2 h bei 70 °C, filtriert, engt das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein und trocknet den

Rückstand 2,5 h bei 50 °C/ 0,1 KPa. Der erhaltene Feststoff wird über Nacht mit Acetonitril (40 ml) verrührt, filtriert und 4 h bei 50 °C/ 0,1 KPa getrocknet. Ausbeute: 0,757 g (0,379 mmol, 43 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{130}H_{142}O_{22}P_4$ = 2180,28 g/mol): C 70,91 (71,61); H 6,37 (6,56); P 5,56 (5,68) %. 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 0,75-1,45 (72 H); 3,6-3,7 (24 H); 6,2-9,1 (28 H); 11,56-12,13 (2H) ppm. ESI/TOF-HRMS: m/e 1996,7820 ($M+H-Toluol_2$)⁺

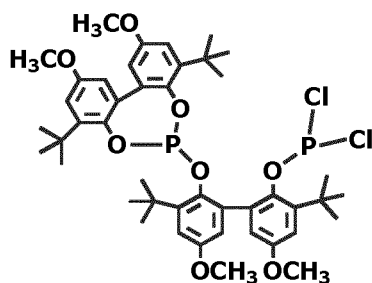
Verbindung 21

4,8-Di-*tert*-butyl-6-(3,3'-di-*tert*-butyl-2'-(dichlorophosphinooxy)-5,5'-dimethoxybiphenyl-2-yloxy)-2,10-dimethoxy-dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin

10

Eine Lösung von 3,3'-di-*tert*-butyl-2'-(4,8-di-*tert*-butyl-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yloxy)-5,5'-dimethoxybiphenyl-2-ol (nach D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, Angew. Chem. 2001, 113, 1739) (11,37 g; 15,26 mmol) und Triethylamin (3,09 g; 30,54 mmol) in Toluol (133 ml) wird unter Rühren mit PCl_3 (2,51 g; 18,31 mmol), gelöst in Toluol (17 ml), bei 0 °C, versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur und 3,5 h bei 85 °C wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird 2,5 h bei 60 °C/ 1 mbar getrocknet, danach in Hexan (125 ml) gelöst und über Nacht bei 5 °C gelagert. Das erhaltene kristalline Material wird filtriert, mit kaltem Hexan (20 ml) gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 8,97 g (10,6 mmol; 69 %). 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 1,17 (s, 9H); 1,30 (s, 9H); 1,51 (s, 9H); 1,56 (s, 9H); 3,81 (s, 3H); 3,85 (2s, 6H); 3,86 (3H); 6,71 (d, 1H); 6,74 (d, 1H); 6,81 (d, 1H); 6,83 (d, 1H); 6,95 (d, 1H); 7,04 (d, 1H); 7,06 (d, 1H); 7,09 (d, 1H) ppm. EI-MS, m/e 809 (2%, $[M-Cl]^+$); 727 (100%).

20



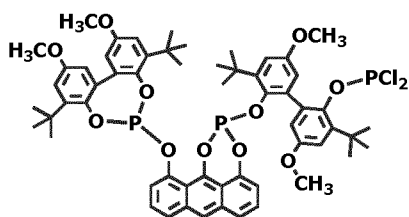
25

21

Verbindung 22

Eine Lösung von **1** (1,0 g; 1,001 mmol) in Toluol (6 ml) wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit Triethylamin (0,28 ml; 2,002 mmol) und anschließend bei 0 °C mit einer Lösung von

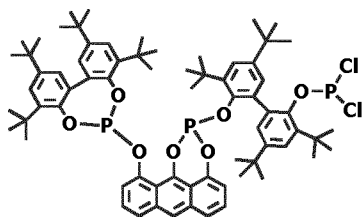
Phosphortrichlorid (0,152 g, 1,1 mmol) in Toluol (2 ml) versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, rührt über Nacht, filtriert und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird 16 h mit 10 ml Hexan verrührt, man filtriert und trocknet 3 h bei 50 °C/ 0,1 KPa. Ausbeute: 0,86 g (0,781 mmol, 78 %). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 102,8(s); 103,5(s); 103,9(d); 134,9(s, br); 198,7(s); 199,3(s), 203,3(d) ppm (Diastereomerenmischung). Die summierten Intensitäten im jeweiligen Erwartungsbereich entsprechen einem 1:1:1-Verhältnis der 3 P-Atome.



22

10 Verbindung 23

Eine Lösung aus **2** (0,6 g; 0,545 mmol) und Triethylamin (0,109 g; 1,087 mmol) in Toluol (9 ml) wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung aus PCl_3 (0,070 g; 0,516 mmol) in Toluol (2 ml) bei 0 °C versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird 3 h bei 50 °C / 0,1 KPa getrocknet und ohne weitere Aufreinigung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt. ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): δ 100,9 (dd, $J_{\text{PP}} = 71$ Hz; 4 Hz); 102,9 (s, br); 103,4 (dd, $J_{\text{PP}} = 3$ Hz; 3 Hz); 135,2 (s, br); 135,7 (dd, $J_{\text{PP}} = 8$ Hz; 4 Hz); 135,9 (s, br); 199,9 (dd, $J_{\text{PP}} = 71$ Hz; 8 Hz); 203,1 (d, $J_{\text{PP}} = 3$ Hz); 203,2 (s, br).

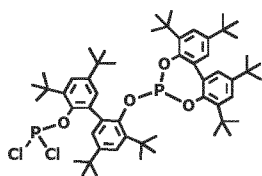


23

Verbindung 24

Verbindung **24** wurde analog zu **21** dargestellt durch Reaktion des entsprechenden Phosphit-Phenols (D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1739) mit PCl_3 . Nach Waschen des Rohproduktes mit Hexan und Trocknung bei 50 °C/ 0,1 KPa für 2 h wurde spektroskopisch reines Material erhalten. Ausbeute: 72 %. ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ 1,11 (s, 9 H); 1,27 (s, 9 H); 1,36 (s, 9 H); 1,38 (s, 9 H); 1,40 (s, 9 H); 1,41 (s, 9 H);

1,52 (s, 9 H); 1,58 (s, 9 H); 7,14 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H); 7,16 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H); 7,24 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H); 7,31 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H); 7,39 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H); 7,50 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H); 7,53 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H); 7,55 (d, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1 H) ppm.



5

24

NMR-spektroskopische Untersuchung zur Stabilität

- 10 Ligand **17** und der bidentate Vergleichsligand Biphephos wurden jeweils in unbehandeltem Toluol- D_8 gelöst, in ein NMR-Röhrchen überführt und verschlossen. Über einen Zeitraum von 32 Tagen wurde der Gehalt der Liganden NMR-spektroskopisch verfolgt.

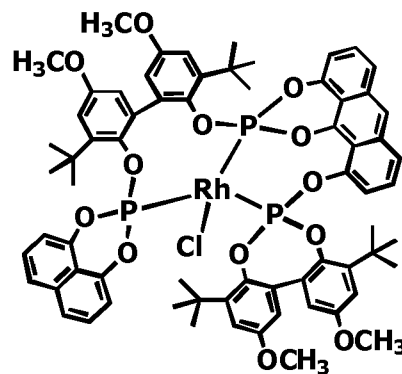
Die Ergebnisse sind in Figur 1 dargestellt. Der Ligand **17** weist eine wesentlich höhere Stabilität
 15 als der Vergleichsligand Biphephos auf, wie in Figur 1 deutlich zu erkennen ist. So ist der Vergleichsligand Biphephos nach dem 32. Tag NMR-technisch nicht mehr nachweisbar, während der Ligand **17** mit einer Konzentration von 60 % gegenüber dem Anfangswert gemessen wird.

- 20 Aus dieser Stabilitätsuntersuchung für die jeweils freien Liganden **17** und Biphephos ist die Stabilität für eine entsprechende katalytisch aktive Zusammensetzung, wie z.B. aus den daraus gebildeten Rhodium-Komplexderivaten, direkt ableitbar. Das bedeutet für einen mit dieser katalytisch aktiven Zusammensetzungen betriebenen Hydroformylierungsprozess, dass die Standzeit einer katalytisch aktiven Zusammensetzung auf Basis des Liganden **17** deutlich
 25 verlängert, somit ökonomisch optimiert wird. Dies geschieht ohne das eine weitere stabilisierende Komponente, wie z.B. die Zugabe von sterisch anspruchsvollen Aminderivaten – offenbart in EP 2280920 -, notwendig wird. Die nachfolgenden Katalyseversuche mit unterschiedlichen Olefinen bzw. unterschiedlichen olefinhaltigen Kohlenwasserstoffströmen demonstrieren diese technische Lehre im Detail.

30

Belegstruktur des tridentaten Charakters

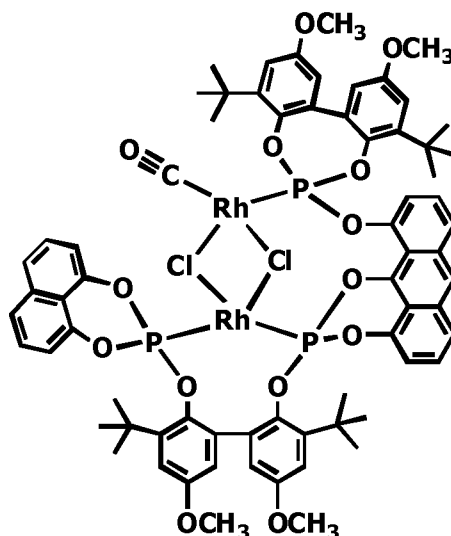
Von Ligand **17** konnte ein Rhodiumkomplex dargestellt und in X-Ray-geeigneter Qualität isoliert werden. Die aus der X-Ray-Aufnahme abgeleitete Struktur ist im Folgenden dargestellt.



- Die erhaltenen Daten belegen die 3-fach-Koordination des Rhodiums an P^{III} . Damit befindet sich in Lösung eine potentiell höhere P^{III} -Konzentration am Übergangsmetall mit der Folge, dass:
- Rhodium besser in Lösung, somit in Form der katalytisch aktiven Zusammensetzung, gehalten und
 - die literaturbekannte Cluster-Bildung von Rhodium unterdrückt wird.
- Ligandendissoziation und Cluster-Bildung sind weniger bevorzugt als bei Bidentat-Systemen, somit wird eine längere Standzeit der katalytisch aktiven Zusammensetzung ermöglicht.

Belegstruktur des tridentaten Charakters in Form einer Zweikernstruktur

Von Ligand **17** konnte ein Rhodiumkomplex dargestellt und in X-Ray-geeigneter Qualität isoliert werden. Die aus der X-Ray-Aufnahme abgeleitete Struktur ist im Folgenden dargestellt:



Die erhaltenen Daten belegen zu dem die Struktur eines zweikernigen Rhodiumkomplexes in der katalytisch aktiven Zusammensetzung. Die Stabilisierung eines zweiten Rhodiumatoms pro Komplex in der katalytisch aktiven Zusammensetzung ist somit bewiesen und beugt auf diese Weise zusätzlich einer Cluster-Bildung, d.h. einem Verlust von Rhodium, vor.

Von den eingangs gestellten Anforderungen an neue Liganden werden die Punkte:

- verbesserte Beständigkeit gegenüber inherenten Katalysatorgiften sowie
- Unterdrückung der Rhodium-Cluster-Bildung durch Mehrfachkoordination mittels tridentater Liganden und Ausbildung zweikerniger Komplexe durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und deren Verwendung als Liganden erfüllt.

Die Fähigkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in der Verwendung als Liganden in einer katalytisch aktiven Zusammensetzung isomerisierend zu hydroformylieren wird in den nachfolgenden Katalyseversuchen an Olefinen wie auch olefinhaltigen Gemischen offenbart.

Arbeitsvorschrift für die Katalyseversuche

Die Hydroformylierung wurde in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Begasungsrührer und Druckpipette ausgestatteten 200 ml-Autoklaven durchgeführt. Zur Minimierung eines Einflusses von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurden sowohl die Lösungsmittel (Tol = Toluol, PC = Propylencarbonat, THF = Tetrahydrofuran), als auch die Substrate getrocknet. Für die Versuche wurden im Autoklaven unter Argonatmosphäre Lösungen des Rhodiums in Form von $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{COD})]$ (acac = Acetylacetonat-Anion; COD = 1,5-

Cyclooctadien) als Katalysatorvorstufe in Toluol eingefüllt. Anschließend wurde die entsprechende Menge der in Toluol gelösten Phosphitverbindung, in der Regel 2 bis 5 Ligandäquivalente pro Rhodium, zugemischt. Die jeweils eingebrachte Masse an Toluol wurde bestimmt. Einwaagen der Olefine: 1-Octen (10,62 g; 94,64 mmol), n-Octene (10,70 g; 95,35 mmol), 2-Penten (2,81 g; 40,0 mmol, gekennzeichnet in untenstehender Tabelle mit '(P)', bzw. 9,75 g; 139,00 mmol. 1-Buten-, 2-Buten- und Isobuten-Zugaben erfolgen in analoger Weise. Der Autoklav wurde bei einem Gesamtgasdruck (Synthesegas: H₂ (99,999%) : CO₂ (99,997%) = 1:1) von a) 4,2 MPa für einen Enddruck von 5,0 MPa; b) 1,2 MPa für den Enddruck von 2,0 MPa und c) 0,7 MPa für einen Enddruck von 1,0 MPa unter Rühren (1500 U/min) auf die jeweils angegebenen Temperaturen aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf a) 4,85 MPa für einen Enddruck von 5,0 MPa, b) 1,95 MPa für einen Enddruck von 2,0 MPa und c) 0,95 MPa für einen Enddruck von 1,0 MPa erhöht das jeweils in der Tabelle angegebene Olefin oder olefinhaltige Gemisch mit einem in der Druckpipette eingestellten Überdruck von ca. 0,3 MPa zugepresst. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck von jeweils 5,0, 2,0 bzw. 1,0 MPa über 4h geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Reaktionszeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Rühren entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurden unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 µm, Die quantitative Bestimmung von Restolefin und Aldehyd erfolgte gegen das Lösungsmittel Toluol als internen Standard.

Katalyseversuche mit Verbindungen **6** bis **17**.

Ausb. = Ausbeute bezogen auf das eingesetzte Olefin oder olefinhaltige Gemisch;

Sel. (%) = n-Selektivität (%)

1-Octen

Ligand	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Solvens	Ausb. (%)	Sel. (%)
7	5,0	100	4	40	1	Tol	85	95,8
7	5,0	100	4	40	2	Tol	86	95,5
9	5,0	100	4	40	2	Tol	86	94,9
9	5,0	100	4	40	2	PC	84	95,0

10	5,0	100	4	40	2	Tol	87	95,6
15	5,0	100	4	40	2	Tol	86	96,1
11	5,0	100	4	40	2	Tol	90	97,2
16	5,0	100	4	40	2	Tol	90	91,0
17	5,0	100	4	40	4	Tol	91	89,5

Alle verwendeten Liganden sind tridentat und weisen in der Umsetzung gute bis hervorragende Ausbeuten sowie jeweils hervorragende n-Selektivitäten auf. Die jeweiligen katalytisch aktiven Zusammensetzungen benötigen für diese Leistungen nur geringe Ligandenüberschüsse, wie das **L/Rh**-Verhältnis in der Tabelle zeigt.

5

n-Octene (Octenisomerengemisch aus 1-Octen: 3,3 %; *cis+trans*-2-Octen: 48,5 %; *cis+trans*-3-Octen: 29,2%; *cis+trans*-Octen-4: 16,4 %; gerüstisomere Octene: 2,6 %)

Ligand	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Solvens	Ausb. (%)	Sel. (%)
7	2,0	120	4	100	1	Tol	68	84,2
7	2,0	120	4	100	2	Tol	79	85,5
7	2,0	120	4	100	10	Tol	74	85,6
8	2,0	120	4	100	2	PC	85	87,1
17	2,0	120	4	100	2	Tol	76	84,4

10 Alle verwendeten Liganden sind tridentat und weisen in der Umsetzung gute bis hervorragende Ausbeuten sowie jeweils hervorragende n-Selektivitäten auf. Die jeweiligen katalytisch aktiven Zusammensetzungen benötigen für diese Leistungen nur geringe Ligandenüberschüsse, wie das **L/Rh**-Verhältnis in der Tabelle zeigt. Höhere Ligandenüberschüsse sind nicht notwendig, wie am Beispiel des Liganden **7** in der Tabelle deutlich wird.

2-Penten (15 ml, 2,41 M)

(P) kennzeichnet geringeren 2-Penteneinsatz (s.o.)

Ligand	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Solvens	Ausb. (%)	Sel. (%)
7	2,0	120	4	100	1	Tol	93 (P)	89,6
7	2,0	120	4	100	1	PC	87 (P)	91,6
7	2,0	120	4	100	2	Tol	95 (P)	90,2
7	2,0	120	4	100	2	PC	93 (P)	92,4
7	2,0	120	4	100	2	PC	90	92,2
7	2,0	120	4	100	5	Tol	95	90,0
7	2,0	120	4	100	10	Tol	95 (P)	90,4
7	2,0	120	4	100	2	Tol	94	89,7
7	2,0	120	4	120	1,7	Tol	96	89,9
7	2,0	120	4	100	2/ 2 TINUVIN®	Tol	96	90,2
7	2,0	100	4	100	2	PC	89	91,7
7	2,0	100	4	100	2	Tol	91	90,5
7	2,0	120	4	100	2	Tol	94	89,7
8	2,0	120	4	100	2	PC	95	92,7
8	2,0	120	4	100	5	PC	92	92,6
8	2,0	120	4	100	10	PC	95	92,6
8	2,0	120	4	100	2	Tol	95	90,6
8	2,0	120	4	100	2	THF	94	91,0
8	1,0	120	4	100	2	PC	92	90,7
8	2,0	100	4	100	2	PC	93	92,0
8	2,0	110	4	100	2	PC	94	92,4
10	2,0	120	4	100	2	PC	92	92,6
10	2,0	120	4	100	2	Tol	95	90,2
10	2,0	120	4	100	5	Tol	95	90,2
10	2,0	100	4	100	2	PC	90	92,8
11	2,0	120	4	100	2	Tol	95 (P)	93,8

Ligand	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Solvens	Ausb. (%)	Sel. (%)
11	2,0	120	4	100	2	Tol	96	93,9
11	2,0	120	4	100	2	PC	93 (P)	94,3
11	2,0	120	4	100	1	Tol	91 (P)	93,4
11	2,0	120	4	100	5	Tol	95 (P)	94,4
11	1,0	120	4	100	2	Tol	96	93,6
11	1,0	110	4	100	2	Tol	91	94,1
11	2,0	120	4	100	2	PC	99	94,4
11	1,0	110	4	100	2	PC	94	95,1
11	1,0	100	4	100	2	PC	90	95,8
11	2,0	100	4	100	2	PC	87	93,9
12	2,0	120	4	100	2	Tol	97	90,4
12	2,0	120	4	100	2	PC	97	91,9
12	1,0	100	4	100	2	PC	87	94,2
13	2,0	120	4	100	2	PC	89	94,5
13	1,0	110	4	100	2	PC	84	95,6
13	1,0	110	4	100	2	PC	91	95,4
14	2,0	120	4	100	2	Tol	88 (P)	89,7
15	2,0	120	4	100	2	PC	95	92,6
15	2,0	120	4	100	2	Tol	91	90,1
6	2,0	120	4	100	2	Tol	65	88,6
17	2,0	100	4	100	2	Tol	87	89,6
17	2,0	120	4	100	2	Tol	93	90,8
17	2,0	120	4	100	5	Tol	97	90,2
17	2,0	120	4	100	2	PC	97	91,8

Die ausführliche Reihe der Katalyseversuche mit 2-Penten weist 2 Besonderheiten gegenüber den anderen Versuchsreihen auf:

- mit Ligand **6** findet eine bidentate Verbindung Verwendung, wobei ein deutlicher Rückgang der Ausbeute im Vergleich zu den anderen verwendeten Liganden registriert wird;
- der tridentate Ligand **7** wird in einem Versuch zusammen mit einem sterisch anspruchsvollen Aminderivat – Markenbezeichnung TINUVIN® = Sebacinsäuredi-

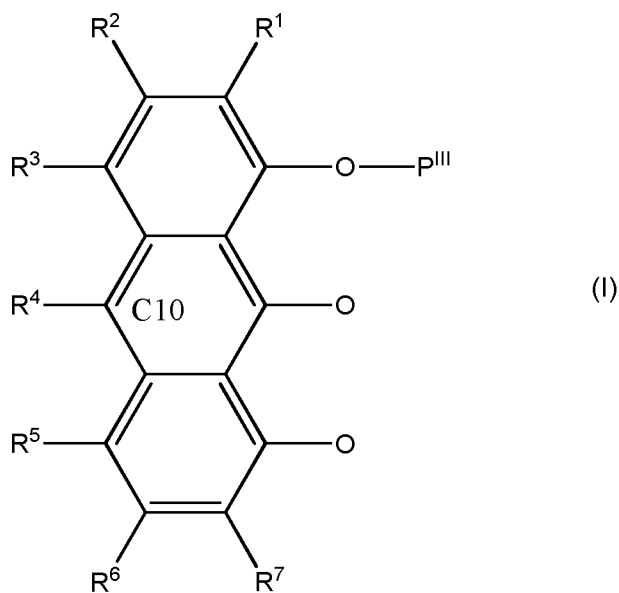
4(2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny)ester – zur Umsetzung gebracht, wobei keine verbesserten Ergebnisse hinsichtlich der Ausbeute wie auch der n-Selektivität erzielt werden.

5 C-4-Olefine

Ligand	Substrat	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Solvens	Ausb. (%)	Sel. (%)
17	2-Buten	2,0	120	5	40	3.9	Toluol	93.8	90.2
17	1-Buten	2,0	120	5	37	6.0	Toluol	82.2	87.8
17	Isobuten	2,0	100	5	38	6.0	Toluol	64.6	100

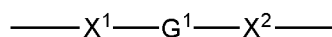
Patentansprüche

1. Verbindung, welche das Strukturelement (I) aufweist:



und,

- die Verbindung mindestens zwei O-P^{III}-Bindungen aufweist, wobei diese von dem gleichen P^{III} oder von unterschiedlichen P^{III} ausgehen können;
- für den Fall, dass das Strukturelement (I) zweimal in der Verbindung vorkommt, diese über eine C10-C10'-Kohlenstoffbindung oder über die folgende X¹-G¹-X²-Einheit miteinander verbunden sind:



wobei X¹ mit einem P^{III} des ersten Strukturelements (I) verbunden ist, und X² mit einem P^{III} des zweiten Strukturelements (I),
 mit G¹ = lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution;
 wobei X¹, X² ausgewählt ist aus: O, NY¹, CY²Y³ ;
 wobei die Bedeutung für X¹ und X² unabhängig voneinander gewählt sein kann;

wobei Y^1 , Y^2 , Y^3 ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte aliphatische, unsubstituierte oder substituierte aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; wobei die Bedeutung für jedes Y^1 bis Y^3 unabhängig voneinander gewählt sein kann; wobei zwei oder mehr der Y^1 bis Y^3 kovalent miteinander verknüpft sein können;

5 wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; F, Cl, Br, I, $-OR^8$, $-C(O)R^9$, $-CO_2R^{10}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{11}$, $-SOR^{12}$, $-SO_2R^{13}$, $-SO_3R^{14}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{15}R^{16}$;

10 wobei R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{17}$;

wobei R^{17} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; wobei zwei

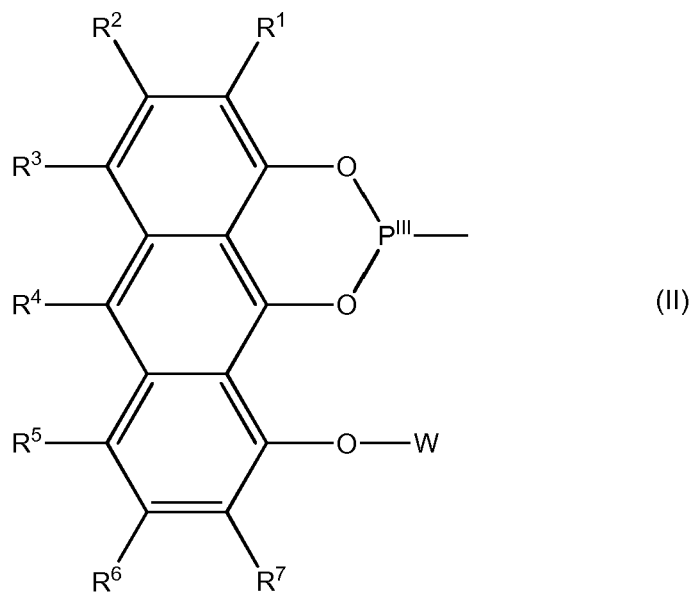
15 oder mehr der R^1 bis R^{17} kovalent miteinander verknüpft sein können;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann.

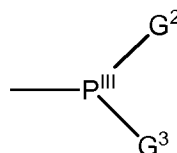
- 20 2. Verbindung nach Anspruch 1,
welche das Strukturelement (II) aufweist:

35



wobei W ausgewählt ist aus:

- Wasserstoff;
- aliphatische, aromatische, heteroaromatische, kondensierte aromatische, kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution;
- eine $P^{III}(G^2)(G^3)$ -Gruppe:



wobei G^2 und G^3 jeweils ausgewählt ist aus: Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, I, oder $-OR^{18}$, $-C(O)R^{19}$, $-CO_2R^{20}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{21}$, $-SOR^{22}$, $-SO_2R^{23}$, $-SO_3R^{24}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{25}R^{26}$;

wobei R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{27}$;

wobei R^{27} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; F, Cl, Br, I;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann,

wobei die Bedeutung für G^2 und G^3 unabhängig voneinander gewählt sein kann, und

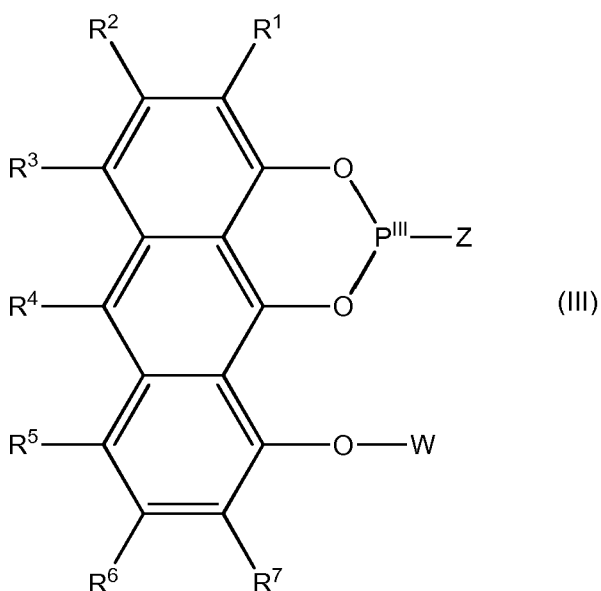
G^2 und G^3 kovalent miteinander verknüpft sein können,

- $\text{SiR}^{28}\text{R}^{29}\text{R}^{30}$; mit R^{28} , R^{29} , R^{30} = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder

kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; wobei die Bedeutung für R^{28} , R^{29} und R^{30} unabhängig

voneinander gewählt sein kann und wobei R^{28} und R^{29} kovalent miteinander verknüpft sein können.

3. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, welche das Strukturelement (III) aufweist:



wobei Z für G^4 oder eine X^1 - G^1 - X^2 -Einheit steht,

und G^4 ausgewählt ist aus: Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder

kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger

weiterer Substitution; F, Cl, Br, I, oder $-\text{OR}^{31}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{32}$, $-\text{CO}_2\text{R}^{33}$, $-\text{CO}_2\text{M}^1$, $-\text{SR}^{34}$, $-\text{SOR}^{35}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{36}$, $-\text{SO}_3\text{R}^{37}$, $-\text{SO}_3\text{M}^2$, $-\text{NR}^{38}\text{R}^{39}$,

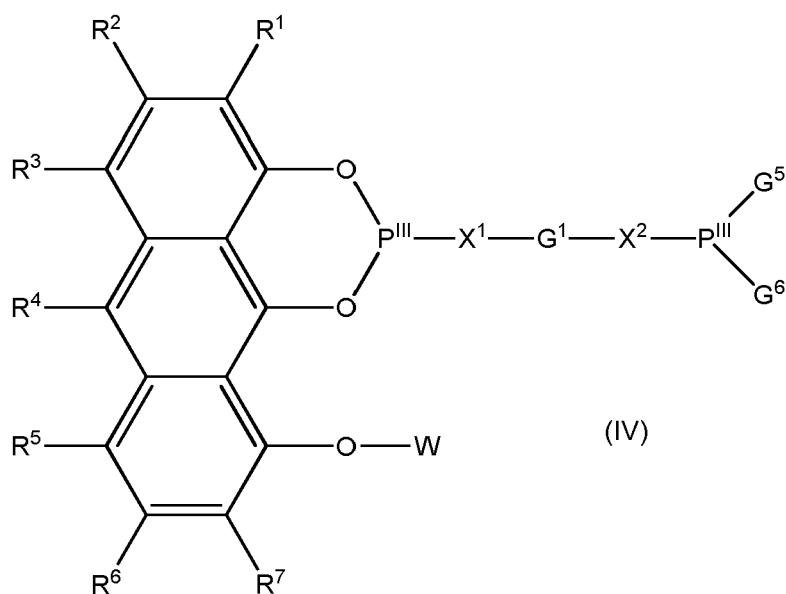
wobei R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder

aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-\text{OR}^{40}$;

wobei R^{40} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, welche das Strukturelement (IV) aufweist:



wobei G^5 und G^6 ausgewählt ist aus: Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, I, oder $-\text{OR}^{41}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{42}$, $-\text{CO}_2\text{R}^{43}$, $-\text{CO}_2\text{M}^1$, $-\text{SR}^{44}$, $-\text{SOR}^{45}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{46}$, $-\text{SO}_3\text{R}^{47}$, $-\text{SO}_3\text{M}^2$, $-\text{NR}^{48}\text{R}^{49}$,

wobei R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{47} , R^{48} , R^{49} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-\text{OR}^{50}$;

wobei R^{50} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe;

wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann,

wobei die Bedeutung für G^5 und G^6 unabhängig voneinander gewählt sein kann, und G^5 und G^6 kovalent miteinander verknüpft sein können.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
wobei W für eine $P^{III}(G^2)(G^3)$ -Gruppe steht.

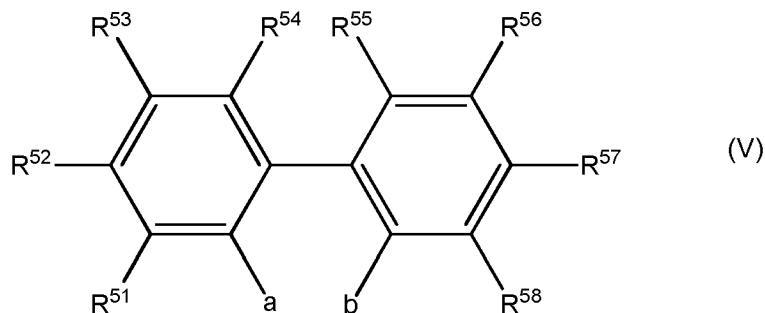
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 5,
wobei G^2 , $G^3 = -OR^{18}$ ist.

7. Verbindung nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
wobei G^5 , $G^6 = -OR^{41}$ ist.

8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
wobei X^1 , $X^2 = O$ ist.

9. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
wobei G^1 eine Bisarylengruppe mit beliebiger weiterer Substitution umfasst.

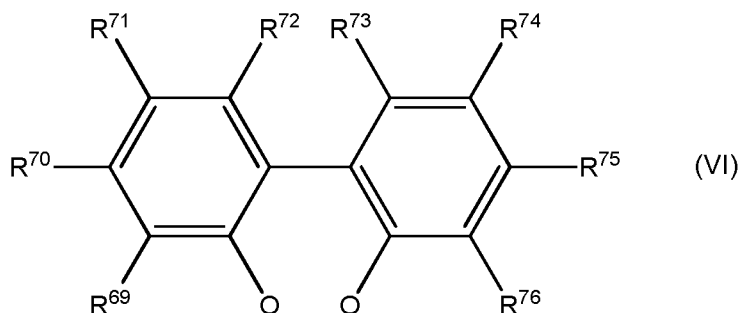
10. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
wobei G^1 das Strukturelement (V) umfasst:



mit R^{51} , R^{52} , R^{53} , R^{54} , R^{55} , R^{56} , R^{57} , R^{58} = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, oder I; oder $-OR^{59}$, $-COR^{60}$, $-CO_2R^{61}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{62}$, $-SOR^{63}$, $-SO_2R^{64}$, $-SO_3R^{65}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{66}R^{67}$, oder $N=CR^{68}R^{69}$; wobei die Bedeutung für jedes R^{51} bis R^{58} unabhängig voneinander gewählt sein kann und wobei zwei oder mehr der R^{51} bis R^{58} kovalent miteinander verknüpft sein können; wobei R^{59} , R^{60} , R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} , R^{65} , R^{66} , R^{67} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{68}$; wobei R^{68} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann, und mit a und b als Anknüpfungspunkte an X^1 und X^2 .

11. Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 10, wobei G^2 und G^3 kovalent miteinander verknüpft sind.

12. Verbindung nach einem der Ansprüche 2 bis 11, wobei die Verknüpfungen G^2 - G^3 folgendes Strukturelement (VI) aufweist:

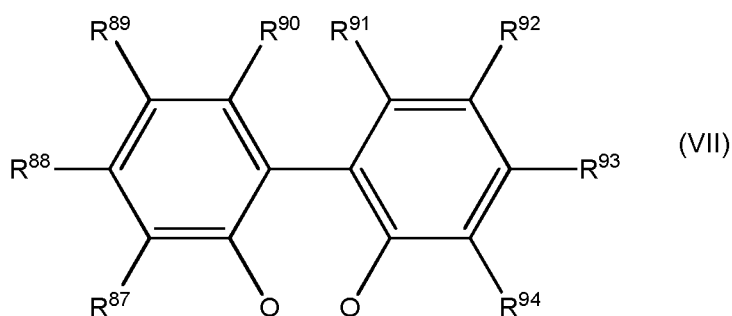


mit R^{69} , R^{70} , R^{71} , R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit

beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, oder I; oder $-OR^{77}$, $-COR^{78}$, $-CO_2R^{79}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{80}$, $-SOR^{81}$, $-SO_2R^{82}$, $-SO_3R^{83}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{84}R^{85}$, oder $N=CR^{86}R^{87}$; wobei die Bedeutung für jedes R^{69} bis R^{76} unabhängig voneinander gewählt sein kann und wobei zwei oder mehr der R^{69} bis R^{76} kovalent miteinander verknüpft sein können; wobei R^{77} , R^{78} , R^{79} , R^{80} , R^{81} , R^{82} , R^{83} , R^{84} , R^{85} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{86}$; wobei R^{86} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann.

13. Verbindung nach einem der Ansprüche 4 bis 12, wobei G^5 und G^6 kovalent miteinander verknüpft sind.

14. Verbindung nach einem der Ansprüche 4 bis 13, wobei die Verknüpfungen G^5 - G^6 folgendes Strukturelement (VII) aufweist:



mit R^{87} , R^{88} , R^{89} , R^{90} , R^{91} , R^{92} , R^{93} , R^{94} = Wasserstoff; lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische oder heteroaromatische oder kondensierte aromatische oder kondensierte aromatisch-heteroaromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit beliebiger weiterer Substitution; F, Cl, Br, oder I; oder $-OR^{95}$, $-COR^{96}$, $-CO_2R^{97}$, $-CO_2M^1$, $-SR^{98}$, $-SOR^{99}$, $-SO_2R^{100}$, $-SO_3R^{101}$, $-SO_3M^2$, $-NR^{102}R^{103}$, oder $N=CR^{104}R^{105}$; wobei die Bedeutung für jedes R^{31} bis R^{38} unabhängig voneinander gewählt sein kann

und wobei zwei oder mehr der R^{86} bis R^{93} kovalent miteinander verknüpft sein können;

wobei R^{95} , R^{96} , R^{97} , R^{98} , R^{99} , R^{100} , R^{101} , R^{102} , R^{103} ausgewählt sind aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; $-OR^{104}$;

wobei R^{104} ausgewählt ist aus: Wasserstoff, unsubstituierte oder substituierte, lineare oder verzweigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe; wobei M^1 und M^2 ausgewählt ist aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, und

wobei die Bedeutung für M^1 und M^2 unabhängig voneinander gewählt sein kann.

15. Verbindung nach einem der Ansprüche 4 bis 14, wobei die $P^{III}(G^2)(G^3)$ -Gruppe von der Strukturformel der $P^{III}(G^5)(G^6)$ -Gruppe entspricht.

16. Komplexverbindung umfassend:

- eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
- mindestens ein Metall-Zentralatom,

wobei die Verbindung über mindestens ein P^{III} an das Metall-Zentralatom koordiniert ist.

17. Komplexverbindung nach Anspruch 16, wobei das Metall-Zentralatom ausgewählt ist aus den Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems der Elemente.

18. Komplexverbindung nach Anspruch 17, wobei das Metall-Zentralatom Rhodium ist.

19. Zusammensetzung, enthaltend:

- eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, die nicht an ein Metall-Zentralatom koordiniert ist, und
- eine Komplexverbindung nach einem der Ansprüche 16 bis 18.

20. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 19 als katalytisch aktive Zusammensetzung in der Synthese organischer Verbindungen.
21. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 19 als katalytisch aktive Zusammensetzung in einem Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen.
22. Mehrphasiges Reaktionsgemisch, enthaltend:
- ein olefinisch ungesättigtes Kohlenwasserstoffgemisch,
 - ein Gasgemisch enthaltend Kohlenmonoxid und Wasserstoff,
 - Aldehyde,
 - eine Zusammensetzung nach Anspruch 19 als katalytische aktive Zusammensetzung.
23. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen zu Aldehyden umfassend die Verfahrensschritte:
- a) Bereitstellen eines Gemisches olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe;
 - b) Zugabe einer katalytisch aktiven Zusammensetzung gemäß Anspruch 19;
 - c) Einleiten eines Gemisches, welches Kohlenmonoxid und Wasserstoff aufweist;
 - d) Erwärmen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 120 °C;
 - e) Aufbau eines Drucks im Bereich von 1,0 bis 6,4 MPa;
 - f) nach Abschluß der Reaktion Abtrennung des olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemisches.
24. Verfahren nach Anspruch 23, umfassend einen weiteren Verfahrensschritt:
- g) Abtrennung und Rückführung von unumgesetzten, olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemisch in den Verfahrensschritt a).
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 oder 24, umfassend einen weiteren Verfahrensschritt:
- h) Abtrennung und Rückführung der katalytisch aktiven Zusammensetzung gemäß

Anspruch 19 in den Verfahrensschritt b).

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25,
umfassend einen weiteren Verfahrensschritt:

- 5 i) Abtrennung und Rückführung des unumgesetzten Gasgemischs, enthaltend
Kohlenmonoxid und Wasserstoff in den Verfahrensschritt c).