

201300234

1

Phosphoramiditderivate in der Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen

Die Hydroformylierung ist eine der mengenmäßig bedeutendsten homogenen Katalysen im industriellen Maßstab. Die damit erzeugten Aldehyde sind wichtige Zwischen- bzw. Endprodukte in der chemischen Industrie (*Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, Hrsg.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht Netherlands; 2000. R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 5675). Von besonderer Bedeutung ist die Hydroformylierung mit Rh-Katalysatoren.

Zur Steuerung von Aktivität und Regioselektivität des Katalysators werden meist Verbindungen des dreiwertigen Phosphors als organische Liganden eingesetzt. Insbesondere Phosphite, d.h. Verbindungen die drei P-O-Bindungen enthalten, haben eine große Verbreitung für diesen Zweck erfahren (EP 0054986; EP 0697391; EP 213639; EP 214622; US 4769498; DE 10031493; DE 102006058682; WO 2008124468).

Phosphoramidite, d.h. Verbindungen, die anstelle der P-O über eine oder mehrere P-N-Bindungen verfügen, wurden bisher nur selten als Liganden in der Hydroformylierung eingesetzt.

Van Leeuwen und Mitarbeiter (A. van Rooy, D. Burgers, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 492) untersuchten erstmals monodentate Phosphoramidite in der Hydroformylierung. Insgesamt wurden bei den hohen bis extrem hohen Ligand/Rhodium-Verhältnissen von bis zu 1000 : 1 nur mäßige katalytische Eigenschaften beobachtet. Bei dem niedrigsten Ligand/Rhodium-, bzw. P / Rh-Verhältnis von 10 : 1 wurde eine hohe Isomerisierungsaktivität und die Bildung interner Olefine festgestellt, die nicht hydroformyliert wurden. Erst die Erhöhung des P/Rh-Verhältnisses erhöhte die TOF auf mäßige 910 h⁻¹ und steigerte die Selektivität.

Die Verwendung von chiralen Phosphoramiditen für asymmetrische Katalysen wurde in WO 2007/031065 beansprucht, ohne dass Ausführungsbeispiele speziell für die

201300234

2

asymmetrische Hydroformylierung angegeben wurden. Chirale bidentate Liganden mit jeweils einer Phosphoramiditeinheit wurden verschiedentlich in der asymmetrischen Hydroformylierung verwendet (J. Mazuela, O. Pàmies, M. Diéguez, L. Palais, S. Rosset, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, 21, 2153-2157; Y. Yan, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7198-7202; Z. Hua, V. C. Vassar, H. Choi, I. Ojima, *PNAS* **2004**, 13, 5411-5416).

Eine überragende Bedeutung für die Wirkung des Katalysators hat die Stabilität des Liganden gegenüber verschiedenen chemischen Agenzien vor, während und nach der Katalyse (letzteres bei beabsichtigtem Recycling). Eine der Hauptursachen für die Zersetzung von Phosphitliganden, die im Unterschied zu Phosphinen sehr stabil gegenüber Sauerstoff sind, ist die Reaktion mit Wasser, die zur Spaltung der P-O-Bindungen führt (*Homogeneous Catalysts, Activity-Stability-Deactivation*, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. Chadwick, Hrsg.; Wiley-VCH, 2011, S. 23ff). Bei der Hydrolyse entstehen vor allem 5-wertige Phosphorverbindungen, die ihre Ligandeigenschaften zum größten Teil verloren haben. Wasser entsteht fast unvermeidbar bei fast allen Hydroformylierungsbedingungen durch Aldolkondensation der Produktaldehyde.

Im Allgemeinen wird Phosphoramiditen eine größere Tendenz zur Reaktion mit Nucleophilen attestiert als Phosphiten. Diese Eigenschaft wird z.B. breit für die Synthese von Phosphiten aus Phosphoramiditen genutzt (*e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. doi:10.1002/047084289X.rn00312; R. Hulst, N. K. de Vries, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 699-708), stellt aber gleichzeitig ihre Eignung als langzeitstabile Liganden für die Katalyse besonders in Frage. Bekannt ist beispielsweise die Verwendung von Phosphoramiditen als Stabilisatoren für Polyolefine, wie EP 0005500 A1 offenbart.

Zur Stabilisierung von hydrolysegefährdeten Phosphorverbindungen kann die Verwendung geeigneter P-Substituenten beitragen. Die einzige, bisher beschriebene Methode im Rahmen von Phosphoramiditliganden ist die Verwendung von N-Pyrrolylresten am

201300234

3

Phosphor (WO 02/083695). Substituenten am Heterocyclus, wie z.B. 2-Ethylpyrrolyl (WO 03018192, DE 102005061642) oder Indolyl (WO 03/018192) verbessern noch weiter die Hydrolysestabilität.

- 5 Der hydrolytische Abbau von Phosphoramiditliganden lässt sich auch durch die Zugabe von Aminen zur Hydroformylierungsreaktion verlangsamen, wie in EP 1677911, US 2006/0224000 und US 8,110,709 gelehrt wird.

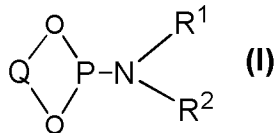
- 10 Die Verwendung von hydrolysestabilen Pyrrolylphosphinen bzw. die Zugabe von basischen Stabilisatoren engt die Anwendungsbreite der Hydroformylierungsreaktion jedoch auf diese Ausführungsbeispiele stark ein.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Liganden für katalytisch aktive Zusammensetzungen zur chemischen Synthese von organischen Verbindungen, insbesondere der Hydroformylierung, der Hydrocyanierung sowie der Hydrierung von ungesättigten Verbindungen, bereitzustellen, die eine maximale bzw. verbesserte katalytische Wirksamkeit, gemessen als Aktivität $k_{\text{obs.}}[\text{min}^{-1}]$, bereits bei wesentlich niedrigeren Phosphor – Rhodium Konzentrationsverhältnissen – kurz P / Rh – Verhältnis – aufweisen im Vergleich zu den zuvor im Stand der Technik beschriebenen Liganden.
- 15 Dies ist insbesondere relevant für die Verwendung in großtechnischen Prozessen, da eine höhere Aktivität – beispielsweise in der Hydroformylierung – kürzere Verweilzeiten für die Zielprodukte – Aldehyde – in der Reaktionszone bedeutet. Somit werden ausbeutemindernde Folgereaktionen der Zielprodukte, z.B. Aldolisierungsreaktionen, reduziert und die Gesamtwirtschaftlichkeit des großtechnischen Prozesses optimiert.
- 20 Neben der einfachen Synthese der Phosphoramidite sollte eine hohe Ausbeute an Produkt erzielt werden.
- 25

201300234

4

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann durch Einsatz von Phosphoramiditen der Formel (I):



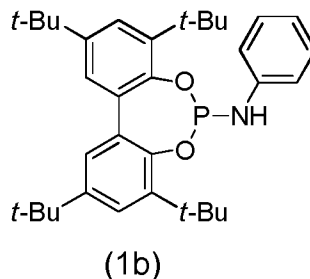
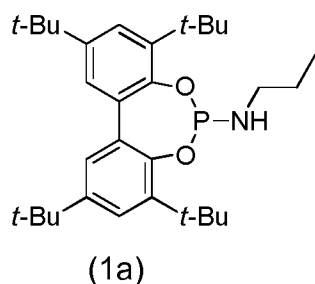
wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R¹ für Wasserstoff und R² für C₁–C₁₀-, vorzugsweise C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl- oder Phenylreste steht und wobei kein R² tert.-Butylrest ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Phosphoramidite der Formel (I) wie oben und in den Ansprüchen beschrieben.

Bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C₁–C₄-Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen.

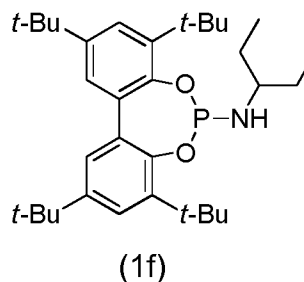
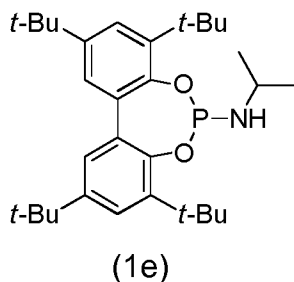
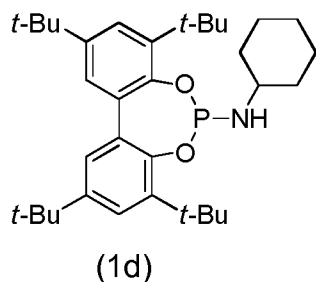
Bevorzugte Reste für R² sind unverzweigte und/oder verzweigte C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu).

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Phosphoramidite der Formel (I) ausgewählt sind aus solchen der nachfolgenden Formeln:

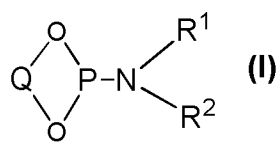


201300234

5



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall und L der allgemeinen Formel (I):



wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R^1 für Wasserstoff und R^2 für C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C_4 – C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylreste steht, wobei R^2 kein tert.-Butylrest ist, und wobei das Übergangsmetall Me ausgewählt ist aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, wobei Rhodium besonders bevorzugt ist.

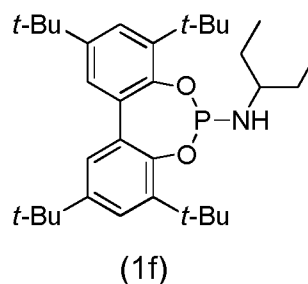
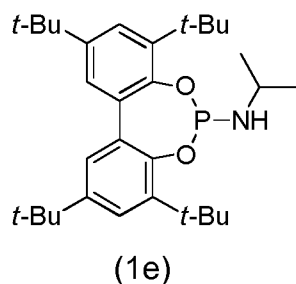
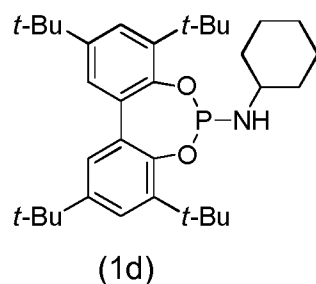
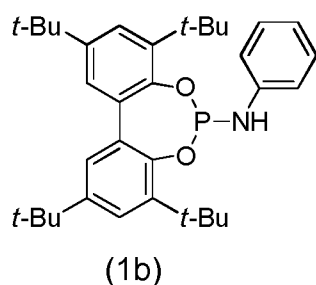
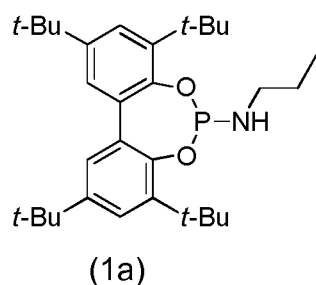
Bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C_1 – C_4 -Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen.

Bevorzugte Reste für R^2 sind unverzweigte und/oder verzweigte C_1 – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C_4 – C_6 - Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu).

In bevorzugten übergangsmetallhaltigen Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ ist L ausgewählt aus:

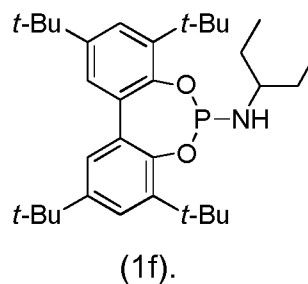
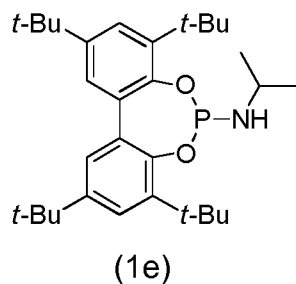
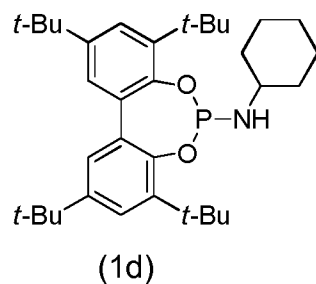
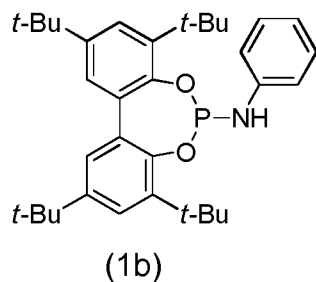
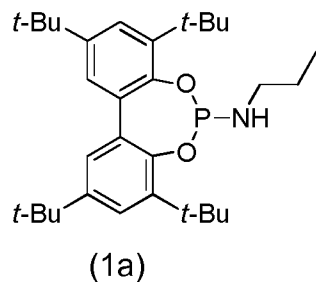
201300234

6



5

Besonders bevorzugte übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ sind solche, bei denen Me = Rhodium und L ausgewählt ist aus



10

Das Übergangsmetall kann als Vorstufe in Form seiner Salze, wie beispielsweise den Halogeniden, Carboxylaten - z.B. Acetaten - oder kommerziell erhältlicher Komplexverbindungen, wie z. B. Acetylacetonaten, Carbonylen, Cyclopolyenen – z.B. 1,5-Cyclooctadien – oder auch deren Mischformen, wie z.B. $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ mit acac = Acetylacetonat-Anion, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})$ mit COD = 1,5-Cyclooctadien, mit den Phospho-

15

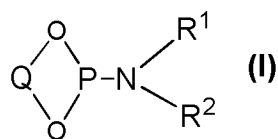
201300234

7

ramiditen in Kontakt gebracht, wobei diese Umsetzung in einer vorgelagerten Reaktion als auch in Gegenwart eines Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-haltigen Gasgemisches erfolgen kann.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind katalytisch aktive Zusammensetzungen in der Hydroformylierung enthaltend:

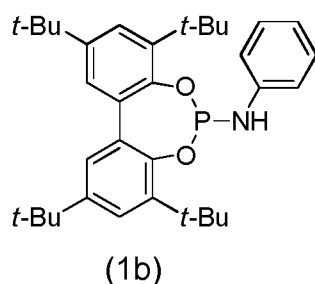
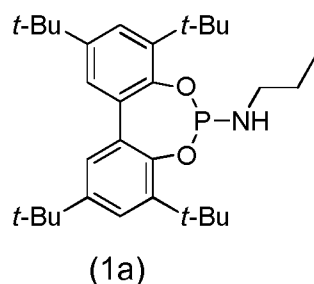
a) übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall und L der allgemeinen Formel (II):



10 , wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R^1 für Wasserstoff und R^2 für C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C_4 – C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylreste steht, wobei R^2 kein tert.-Butylrest, und wobei das Übergangsmetall Me ausgewählt ist aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, und vorzugsweise Rhodium ist.

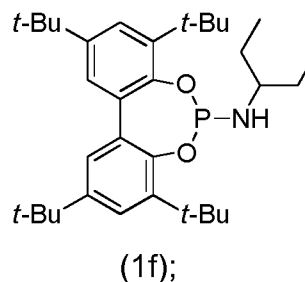
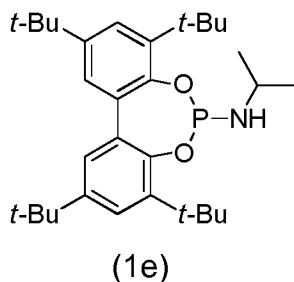
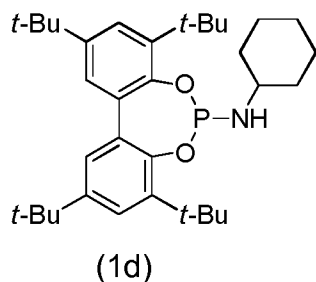
15 Bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C_1 – C_4 -Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen; bevorzugte Reste für R^2 sind unverzweigte und/oder verzweigte C_1 – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C_4 – C_6 - Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu);

20 vorzugsweise ist L in der übergangsmetallhaltigen Verbindung der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ ausgewählt aus:

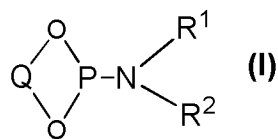


201300234

8



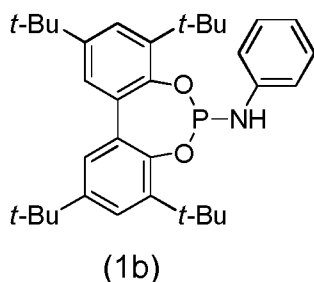
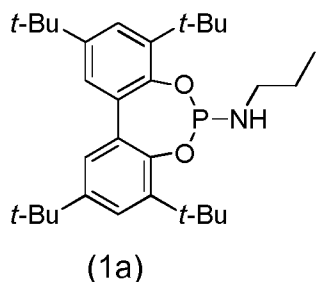
b) freie Liganden der Formel (I):



wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R^1 für Wasserstoff und R^2 für C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C_4 – C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylreste steht, wobei R^2 kein tert.-Butylrest ist.

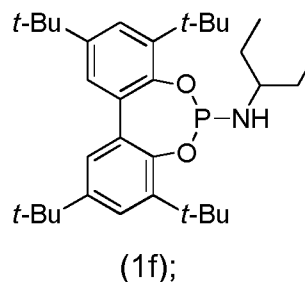
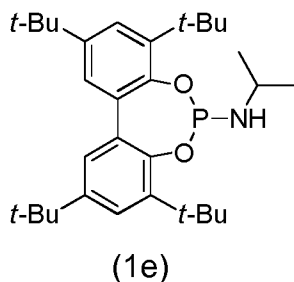
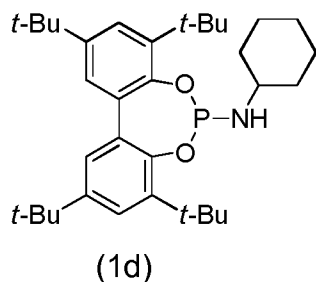
Bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C_1 – C_4 -Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen; bevorzugte Reste für R^2 sind unverzweigte und/oder verzweigte C_1 – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C_4 – C_6 - Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu);

bevorzugte freie Liganden der Formel (I) sind ausgewählt aus:



201300234

9



c) Lösungsmittel.

5

Unter Lösungsmitteln werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben Stoffen, die nicht hemmend auf die Produktbildung wirken - extern dem Reaktionsgemisch zugegebene oder diesem vorgelegte - auch Gemische von Verbindungen aufgefasst, die aus Neben- bzw. Folgereaktionen der Produkte in-situ entstehen; beispielsweise sogenannte Hochsieder, die aus der Aldolkondensation, der Acetalisierung des Primärprodukts Aldehyde wie auch der Veresterung entstehen und zu den entsprechenden Aldolprodukten, Formiaten, Acetalen sowie Ethern führen. Extern dem Reaktionsgemisch vorgelegte Lösungsmittel können Aromaten, wie z.B. Toluol-reiche Aromatengemische oder Alkane oder Gemische von Alkanen sein.

15

Allgemein werden unter Hochsiedern jene Stoffe oder auch Stoffgemische verstanden, die bei einer höheren Temperatur als das Primärprodukt Aldehyde siedend und höhere Molmassen als das Primärprodukt Aldehyde aufweisen.

20

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind: die Verwendung der zuvor beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzungen in einem Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen sowie ein Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen unter Verwendung besagter katalytisch aktiver Zusammensetzung, wobei die ungesättigten Verbindungen vorzugsweise ausgewählt sind aus:

25

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Dampfspaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus katalytisch betriebenen Spaltanlagen;

201300234

10

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Oligomerisierungsprozessen;
- Kohlenwasserstoffgemischen umfassend mehrfach ungesättigte Verbindungen;
- olefinhaltigen Gemischen von Olefinen, die bis zu 30 Kohlenstoffatome aufweisen;
- 5 – ungesättigten Carbonsäurederivaten.

Die ungesättigten Verbindungen, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren hydroformyliert werden, umfassen vorzugsweise Kohlenwasserstoffgemische, die in petrochemischen Verarbeitungsanlagen anfallen. Hierzu können beispielsweise sogenannte

10 C₄-Schnitte gehören. Typische Zusammensetzungen von C₄-Schnitten, aus denen vorzugsweise der größte Teil der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernt worden ist und die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind in der folgenden Tabelle 1 aufgelistet (siehe DE 10 2008 002188).

201300234

11

Tabelle 1:

Komponente	Dampfspaltanlage		Dampfspaltanlage		Katalytische Spaltanlage	
	HCC ₄	HCC ₄ / SHP	Raff. I	Raff. I / SHP	CC ₄	CC ₄ / SHP
Isobutan [Massen-%]	1 - 4.5	1 - 4.5	1.5 - 8	1.5 - 8	37	37
n-Butan [Massen-%]	5 - 8	5 - 8	6 - 15	6 - 15	13	13
E-2-Buten [Massen-%]	18 - 21	18 - 21	7 - 10	7 - 10	12	12
1-Buten [Massen-%]	35 - 45	35 - 45	15 - 35	15 - 35	12	12
Isobuten [Massen-%]	22 - 28	22 - 28	33 - 50	33 - 50	15	15
Z-2-Buten [Massen-%]	5 - 9	5 - 9	4 - 8	4 - 8	11	11
1,3-Butadien [Massen-ppm]	500 - 8000	0 - 50	50 - 8000	0 - 50	< 10000	0 - 50

Erläuterung:

- HCC₄: typisch für eine C₄ Mischung, die aus dem C₄-Schnitt einer Dampfspaltanlage (High Severity) nach der Hydrierung des 1,3-Butadiens ohne zusätzliche Moderation des Katalysators erhalten wird.
- HCC₄ / SHP: Zusammensetzung HCC₄, bei dem Reste an 1,3-Butadien in einem Selektivhydrierungsprozess/SHP weiter reduziert wurden.

201300234

12

- Raff. I (Raffinat I): typisch für eine C₄ Mischung, die aus dem C₄-Schnitt einer Dampfspaltanlage (High Severity) nach der Abtrennung des 1,3-Butadiens, beispielsweise durch eine NMP-Extraktivrektifikation, erhalten wird.
- Raff. I / SHP: Zusammensetzung Raff. I, bei dem Reste an 1,3-Butadien in einem Selektivhydrierungsprozess/SHP weiter reduziert wurden.
- CC₄: typische Zusammensetzung eines C₄-Schnitts, das aus einer katalytischen Spaltanlage erhalten wird.
- CC₄ / SHP: Zusammensetzung eines C₄-Schnitts, bei dem Reste an 1,3-Butadien in einem Selektivhydrierungsprozess/SHP weiter reduziert wurden.

Ebenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind ungesättigte Verbindungen oder deren Gemisch ausgewählt aus:

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Dampfspaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus katalytisch betriebenen Spaltanlagen, wie z.B. FCC-Spaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus Oligomerisierungsprozessen in homogener Phase sowie heterogenen Phasen, wie z.B. dem OCTOL-, DIMERSOL-, Fischer-Tropsch-, Polygas-, CatPoly-, InAlk-, Polynaphtha-, Selectopol-, MOGD-, COD-, EMOGAS-, NExOCTANE- oder SHOP-Prozess;
- Kohlenwasserstoffgemischen umfassend mehrfach ungesättigte Verbindungen;
- ungesättigten Carbonsäurederivaten.

Bevorzugt weisen die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ungesättigten Verbindungen oder deren Gemische ungesättigte Verbindungen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen auf.

Werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Gemische, die diese enthalten, eingesetzt, so handelt es sich bei den mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorzugsweise um Butadiene.

201300234

13

Werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren als ungesättigte Verbindungen, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren hydroformyliert werden, ungesättigte Carbonsäurederivate eingesetzt, sind diese ungesättigten Carbonsäurederivate vorzugsweise ausgewählt aus Fettsäureestern, bevorzugt aus solchen Fettsäureestern, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren. Dabei versteht man im Sinne der vorliegenden Erfindung unter nachwachsenden Rohstoffen im Unterschied zu petrochemischen Rohstoffen, welche auf fossilen Ressourcen, wie z.B. Erdöl oder Steinkohle basieren, solche Rohstoffe, die auf Basis von Biomasse entstehen bzw. hergestellt werden. Die Begriffe „Biomasse“, „biobasiert“ oder „basierend auf“ bzw. „hergestellt aus nachwachsenden Rohstoffen“ umfassen alle Materialien biologischen Ursprungs, die dem sogenannten „Kohlenstoff-Kurzzeitzyklus“ entstammen, somit nicht Bestandteil geologischer Formationen oder Fossilschichten sind. Insbesondere versteht man unter „auf nachwachsenden Rohstoffen basiert“ und „auf Basis nachwachsender Rohstoffe“, dass durch die Methode ASTM D6866-08 (^{14}C -Methode) der entsprechende Anteil an ^{14}C -Isotopen im Hydroformylierungsgemisch der Fettsäureester nachgewiesen werden kann.

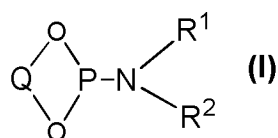
Die Identifizierung und Quantifizierung nachwachsender Rohstoffe kann gemäß ASTM-Methode D6866 erfolgen. Kennzeichnend ist u.a. für nachwachsende Rohstoffe ihr Anteil an dem Kohlenstoffisotop ^{14}C im Gegensatz zu petrochemischen Rohstoffen. Mit Hilfe der Radiokarbonmethode können der Anteil an ^{14}C -Isotopen und somit auch der Anteil an Molekülen bestimmt werden, welcher auf nachwachsenden Rohstoffen basiert.

Werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren als ungesättigte Kohlenwasserstoffe Olefine oder olefinhaltige Gemische eingesetzt, so sind die Olefine vorzugsweise ausgewählt aus n-Octene, 1-Octen sowie C_8 -haltige Olefingemische.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise in einem ersten Verfahrensschritt Phosphoramidite der Formel (I):

201300234

14

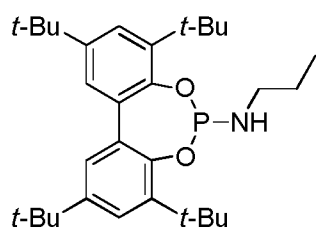


wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R¹ für Wasserstoff und R² für C₁–C₁₀-, vorzugsweise C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl- oder Phenylreste steht und wobei R² kein tert.-Butylrest ist;

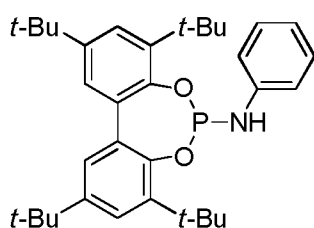
bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C₁–C₄-Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen;

bevorzugte Reste für R² sind unverzweigte und/oder verzweigte C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu);

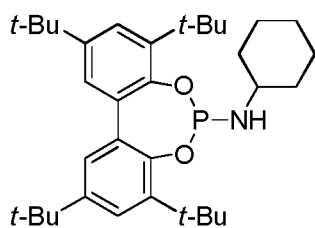
dabei ist es vorteilhaft, wenn die Phosphoramidite der Formel (I) ausgewählt sind aus:



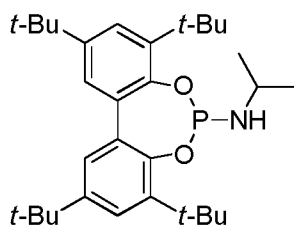
(1a)



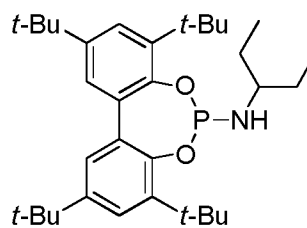
(1b)



(1d)



(1e)

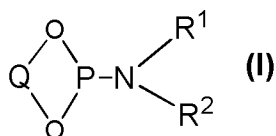


(1f);

als Liganden in mindestens einer Reaktionszone vorgelegt, mit einer Vorstufe des Übergangsmetalls zu einer übergangsmetallhaltigen Verbindung nach der Formel Me(acac)(CO)L mit Me = Übergangsmetall und L der allgemeinen Formel (I):

201300234

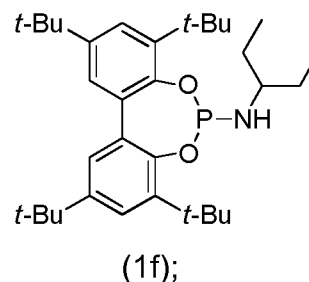
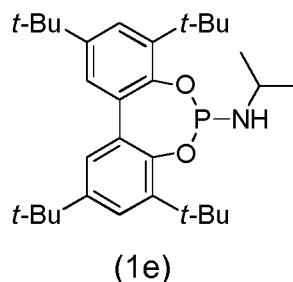
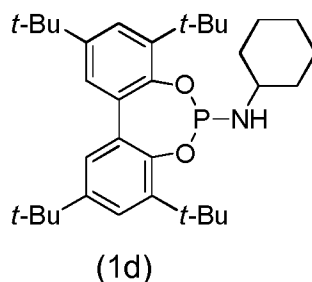
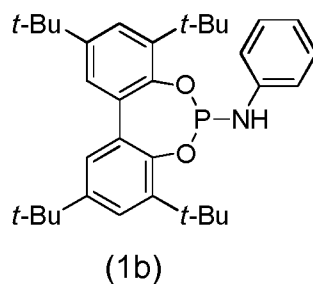
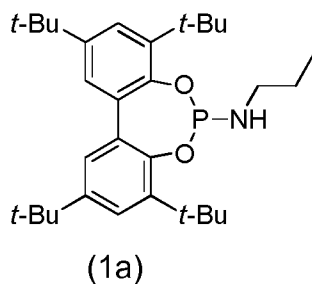
15



wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R¹ für Wasserstoff und R² für C₁–C₁₀-, vorzugsweise C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl- oder Phenylreste steht und wobei R² kein tert.-Butylrest ist; und wobei das Übergangsmetall Me ausgewählt ist aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, und vorzugsweise Rhodium ist; bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C₁–C₄-Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen.

Bevorzugte Reste für R² sind unverzweigte und/oder verzweigte C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu).

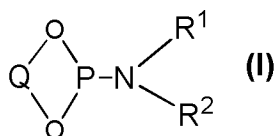
Dabei ist es vorteilhaft, wenn L ausgewählt ist aus:



und optional, vorzugsweise zwingender, weiterer Zugabe von freien Liganden der Formel (I):

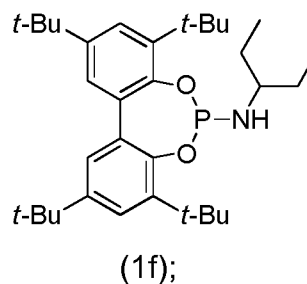
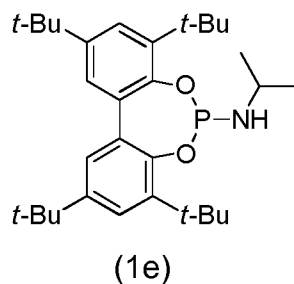
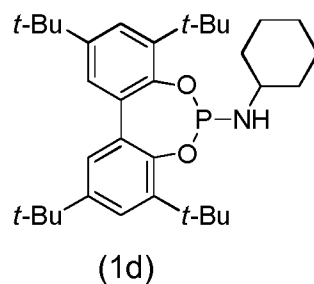
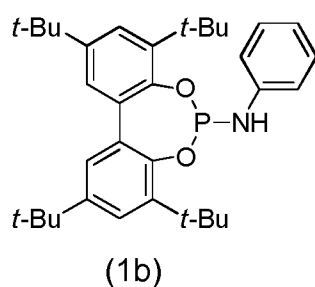
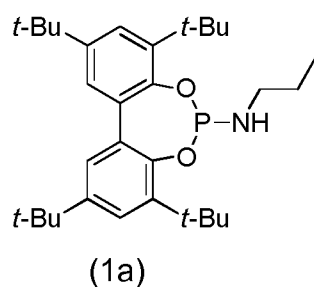
201300234

16



wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R¹ für Wasserstoff und R² für C₁–C₁₀-, vorzugsweise C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl- oder Phenylreste steht und wobei R² kein tert.-Butylrest ist;

dabei ist es vorteilhaft, wenn die Liganden der Formel (I) ausgewählt sind aus:



sowie Lösungsmitteln und einem Kohlenmonoxid- sowie Wasserstoffhaltigen Gasgemisch zu einer wie zuvor beschriebenen katalytisch aktiven Zusammensetzung in der Hydroformylierung umgesetzt werden;

in einem Folgeschritt werden unter den Reaktionsbedingungen die ungesättigten Verbindungen zugesetzt unter Bildung eines mehrphasigen Reaktionsgemischs; nach Reaktionsende wird das Reaktionsgemisch aufgetrennt in Aldehyde, Alkohole, Hochsieder, Liganden und/oder, vorzugsweise und Abbauprodukte der katalytisch aktiven Zusammensetzung.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Zugabe der ungesättigten Verbindung(en) vorzugsweise zusammen mit der Vorstufe des Übergangsmetalls und der Liganden (Verbindungen der Formel (I)); dies ist insbesondere dann bevorzugt, wenn die

201300234

17

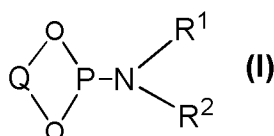
ungesättigte(n) Verbindung(en) bei Raumtemperatur und Normaldruck entsprechend 1013 hPa in einem flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

Die Hydroformylierung wird bei üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei eine Temperatur von 60 °C bis 160 °C und ein Synthesegasdruck von 1,0 MPa bis 10 MPa bevorzugt sind; insbesondere bevorzugt sind eine Temperatur von 80 °C bis 100 °C und ein Synthesegasdruck von 2,0 MPa bis 5,0 MPa.

Unter Abbauprodukten werden im Rahmen dieser Erfindung Stoffe aufgefasst, die aus der Zersetzung der in der Hydroformylierung katalytisch aktiven Zusammensetzung stammen. Sie werden beispielsweise in US 5364950, US 5763677 als auch in *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*, herausgegeben v. D.J. Cole-Hamilton, R.P. Tooze, 2006, NL, Seiten 25-26, sowie in *Rhodium-catalyzed Hydroformylation*, ed. by P.W.N.M. van Leeuwen et C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL, Seite 206-211 beschrieben.

Abschließender Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrphasiges Reaktionsgemisch, enthaltend:

- ungesättigte Verbindungen;
- ein Gasgemisch, welches Kohlenmonoxid, Wasserstoff aufweist;
- katalytisch aktive Zusammensetzungen enthaltend:
 - a) übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall und L der allgemeinen Formel (I):



wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R^1 für Wasserstoff und R^2 für C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C_4 – C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylreste steht und wobei R^2 kein tert.-

201300234

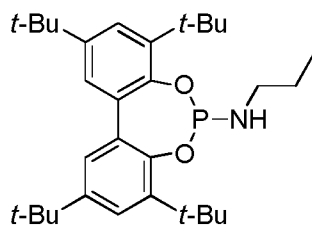
18

Butylrest ist; und wobei das Übergangsmetall Me ausgewählt ist aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium und vorzugsweise Rhodium ist;

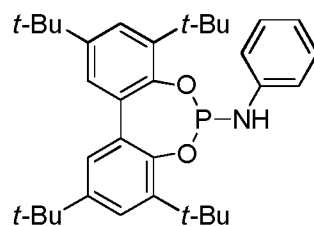
bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C₁-C₄-Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen;

bevorzugte Reste für R² sind unverzweigte und/oder verzweigte C₁-C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄-C₆-Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu);

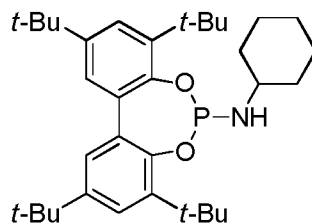
dabei ist es vorteilhaft, wenn L ausgewählt ist unter:



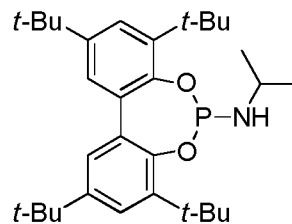
(1a)



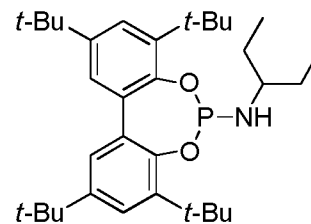
(1b)



(1d)

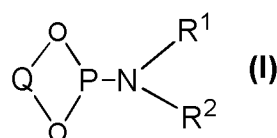


(1e)



(1f);

b) freie Liganden der Formel (I):



(I)

wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R¹ für Wasserstoff und R² für C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄-C₆-Cycloalkyl- oder Phenylreste steht und wobei R² kein tert.-Butylrest ist;

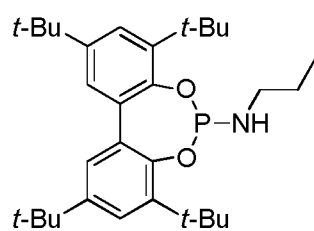
201300234

19

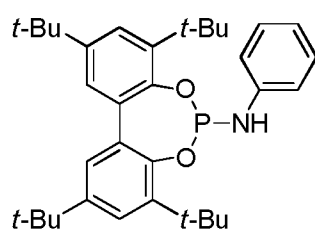
bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest, bevorzugt einen C₁-C₄-Alkylrest und besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) aufweisen;

bevorzugte Reste für R² sind unverzweigte und/oder verzweigte C₁-C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄-C₆-Cycloalkyl-, Phenylreste mit Ausnahme von einem tert.-Butylrest (t-Bu);

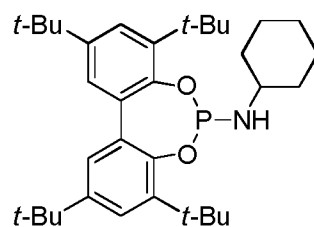
dabei ist es vorteilhaft, wenn die Liganden der Formel (I) ausgewählt sind aus:



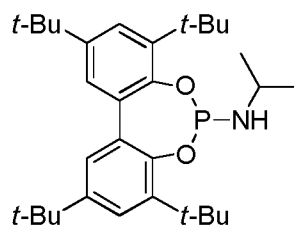
(1a)



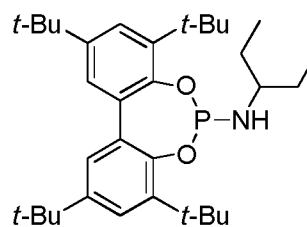
(1b)



(1d)



(1e)



(1f);

c) Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird besonders bevorzugt so durchgeführt, dass ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind aus:

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Dampfspaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus katalytisch betriebenen Spaltanlagen, wie z.B. FCC-Spaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus Oligomerisierungsprozessen in homogener Phase sowie heterogenen Phasen, wie z.B. dem OCTOL-, DIMERSOL-, Fischer-Tropsch-, Polygas-, CatPoly-, InAlk-, Polynaphtha-, Selectopol-, MOGD-, COD-, EMOGAS-, NExOCTANE- oder SHOP-Prozess;
- Kohlenwasserstoffgemischen umfassend mehrfach ungesättigte Verbindungen;

201300234

20

- ungesättigten Carbonsäurederivaten;
und wobei das Lösungsmittel extern zugegeben wird und nicht hemmend in die Hydroformylierungsreaktion eingreift, insbesondere wenn das Lösungsmittel in-situ aus den Primärprodukten gebildet wird.

201300234

21

Beispiele

Allgemeine Arbeitsvorschriften

5

Alle nachfolgenden Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6. Auflage, Oxford 2009).

10

Phosphortrichlorid (Aldrich) wurde vor dem Einsatz unter Argon destilliert. Alle präparativen Arbeiten erfolgten in ausgeheizten Gefäßen. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Chemische Verschiebungen werden in ppm angegeben. Die Referenzierung der ^{31}P -NMR-Signale erfolgte gemäß: $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$. (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).

15

Die Aufnahme von Kernresonanzspektren erfolgte an Bruker Avance 300 bzw. Bruker Avance 400, die gaschromatografische Analyse an Agilent GC 7890A, die Elementaranalyse an Leco TruSpec CHNS und Varian ICP-OES 715, und die ESI-TOF Massenspektrometrie an Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP und Agilent 6890 N/5973 Geräten.

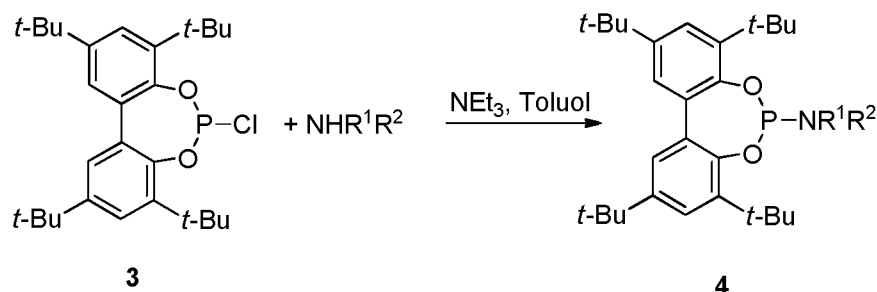
20

201300234

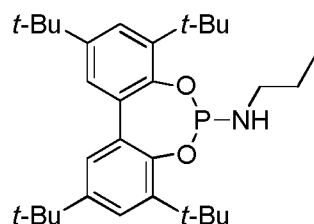
22

Beispiel 1.

Allgemeine Synthesevorschrift.



- 5 Zu einer gerührten Lösung des Chlorophosphits **3** (4 mmol) (Herstellung nach US 20080188686 A1) in Toluol (15 mL) wurden Et₃N (8 mmol) und das entsprechende Amin (4,8 mmol) gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ³¹P NMR-Spektroskopie verfolgt. Nachdem das Chlorophosphit vollständig umgesetzt war (2-10 h), wurden die leicht verdampfbaren
- 10 Flüssigkeiten im Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde erneut getrocknetes Toluol (15 mL) hinzugefügt. Die entstandene Suspension wurde durch eine Schicht neutralen Aluminiumoxids filtriert (ca. 3 cm, Ø = 2 cm; Schlenk-Filter, Porosität 4) und anschließend mit Toluol (10 mL) nachgewaschen. Nach dem Einengen der Lösung wurde der Rückstand im Vakuum bei 45-50 °C für 3 h getrocknet. Bei Notwendigkeit kann das
- 15 Produkt durch Umkristallisation gereinigt werden.

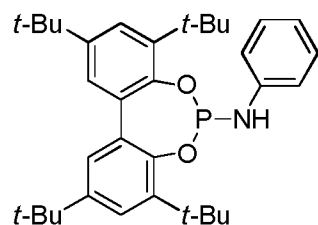
Beispiel 2.*N*-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphepin-6-yl)-(n-propyl)amin.**(1a)**

20 Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 98%; weißer Feststoff; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.72 (t, 3H, J = 7,4 Hz), 1.26 (s, 18H),

201300234

23

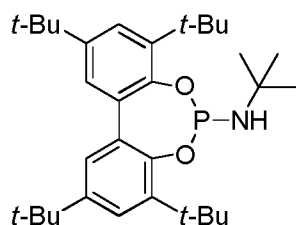
1,36-1.38 (2xüberlappende Singulets, 20H), 2,67 (Pentett, 2H, $J = 7.4$ Hz), 2,84-3,00 (m, 1H), 7,07 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 7,32 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 148.0 (s). ^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): δ 11.1 (s, CH_3), 26,0 (d, $J = 3.4$ Hz, CH_2), 31,2 (d, $J = 2,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 42,4 (d, $J = 14,0$ Hz, CH_2), 124,0 (s, CH_{Ar}), 126,2 (s, CH_{Ar}), 133,1 (d, $J = 3.5$ Hz, C_{Ar}), 140,0 (d, $J = 1.8$ Hz, C_{Ar}), 145,7 (s, C_{Ar}), 147,0 (d, $J = 5,2$ Hz, C_{Ar}). HRMS (EI): Berechnet m/z ($\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$) 497,34172; gefunden 497.34214. MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 497 (69), 482 (100), 439 (40), 57 (46). Anal. Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$: C, 74,81; H, 9,72; N, 2,81; P, 6,22. Gefunden: C, 73,67; H, 9,65; N, 2,65; P, 6,56.

Beispiel 3.*N*-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphepin-6-yl)-anilin**(1b)**

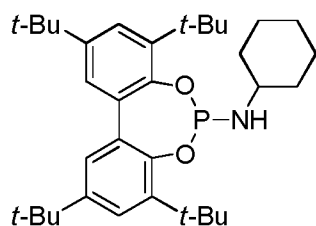
Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 35%; weißer Feststoff (nach zweimaliger Umkristallisation aus Heptan/Toluol (3/2)). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,29 (s, 18H), 1,34 (s, 18H), 5,36 (br, s, 1H), 6,81 (t, 1H, $J = 7,2$ Hz), 6,89 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7,07-7,17 (m, 4H), 7,35 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 140,1 (s). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 31,4 (d, $J = 2,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,7 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 117,0 (d, $J = 13,4$ Hz, CH_{Ar}), 120,8 (s, CH_{Ar}), 124,3 (s, CH_{Ar}), 126,3 (s, CH_{Ar}), 129,3 (s, CH_{Ar}), 133,2 (d, $J = 3,9$ Hz, C_{Ar}), 140,5 (d, $J = 1,9$ Hz, C_{Ar}), 142,3 (d, $J = 17,7$ Hz, C_{Ar}), 145,9 (d, $J = 5,0$ Hz, C_{Ar}), 146,4 (s, C_{Ar}). MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 531 (67), 516 (24), 439 (100), 57 (23). HRMS (EI): Berechnet m/z ($\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$) 531,32607; gefunden 531,32704. Anal. Berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$: C, 76,80; H, 8,72; N, 2,63; P, 5,83. Gefunden: C, 76,60; H, 8,88; N, 2,41; P, 5,88.

201300234

24

Vergleichsbeispiel 4.*N*-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphepin-6-yl)-*tert*-butylamin**Vergleichsligand (1c)**

Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 53%; weißer Feststoff (umkristallisiert aus CH₃CN/Toluol (4/1)). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1,26-1,27 (2xüberlappende Signale: s, 18H und d, 9H, J = 1,2 Hz), 1,42 (s, 18H), 3,11 (d, 1H, ²J = 5,0 Hz), 7,07 (d, 2H, J = 2,4 Hz), 7,33 (d, 2H, J = 2,4 Hz). ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃): δ 150,4 (s). ¹³C NMR (62 MHz, CDCl₃): δ 31,5-31,6 (2xüberlappende Singulett, 2x(CH₃)₃CPh), 32,9 (s, (CH₃)₃CNH), 34,6 (s, (CH₃)₃C), 35,4 (s, (CH₃)₃C), 51,3 (d, ²J = 17,7 Hz, (CH₃)₃CNH), 124,0 (s, CH_{Ar}), 126,2 (s, CH_{Ar}), 133,3 (d, J = 3,7 Hz, C_{Ar}), 140,2 (d, J = 1,6 Hz, C_{Ar}), 145,6 (s, C_{Ar}), 146,5 (d, J = 6,8 Hz, C_{Ar}). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet *m/z* (C₃₂H₅₁N₁O₂P₁, (M+H)⁺) 512,36519; gefunden 512,36534; MS (EI, 70 eV): *m/z* (I, %): 512 (7), 496 (26), 439 (28), 57 (100). Anal. Berechnet für C₃₂H₅₀N₁O₂P₁: C, 75,11; H, 9,85; N, 2,74; P, 6,05. Gefunden: C, 74,91; H, 9,81; N, 3,00; P, 6,11.

Beispiel 5.*N*-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphepin-6-yl)-cyclohexylamin**(1d)**

Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 92%; weißer Feststoff. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0,99 (m, 5H), 1,27 (s, 18H), 1,41 (s,

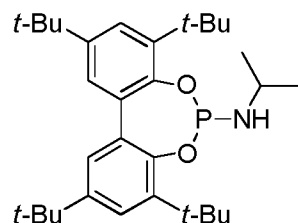
201300234

25

18H), 1,48-1,59 (m, 2H), 1,63-1,77 (m, 2H), 2,79-3,03 (m, 2H), 7,07 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz), 7,33 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 150,0 (s). ^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): δ 25,3 (s, CH_2), 25,5 (s, CH_2), 31,4 (d, $J = 2,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,3 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 36,8 (d, $J = 3,9$ Hz, CH_2), 50,6 (d, $^2J = 14,6$ Hz, CH), 123,9 (s, CH_{Ar}), 126,1 (s, CH_{Ar}), 133,0 (d, $J = 3,7$ Hz, C_{Ar}), 140,0 (d, $J = 1,8$ Hz, C_{Ar}), 145,6 (s, C_{Ar}), 146,8 (d, $J = 6,0$ Hz, C_{Ar}). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet m/z ($\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$, $(\text{M}+\text{H})^+$) 538,38084; gefunden 538,38138; MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 537 (96), 522 (36), 440 (75), 57 (40). Anal. Berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$: C, 75,94; H, 9,75; N, 2,60; P, 5,76. Gefunden: C, 75,57; H, 9,67; N, 2,78; P, 5,81.

Beispiel 6.

N-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphepin-6-yl)-isopropylamin

**(1e)**

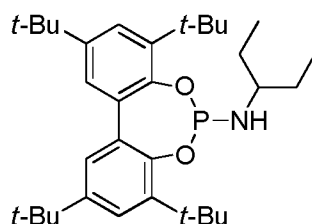
Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 93% ; weißer Feststoff. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 0,99 (d, 6H, $J = 6,3$ Hz), 1,27 (s, 18H), 1,41 (s, 18H), 2,73-2,87 (m, 1H), 3,28-3,48 (m, 1H), 7,07 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,33 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 150,0 (s). ^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): δ 26,3 (d, $J = 4,4$ Hz, CH_3), 31,4 (d, $J = 2,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,3 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 43,7 (d, $^2J = 18,5$ Hz, CH), 124,0 (s, CH_{Ar}), 126,1 (s, CH_{Ar}), 133,1 (d, $J = 3,7$ Hz, C_{Ar}), 140,0 (d, $J = 1,9$ Hz, C_{Ar}), 145,7 (s, C_{Ar}), 146,8 (d, $J = 5,7$ Hz, C_{Ar}). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet m/z ($\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$, $(\text{M}+\text{H})^+$) 498,34954; gefunden 498,3497; MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 497 (100), 482 (99), 439 (37), 57 (43). Anal. Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$: C, 74,81; H, 9,72; N, 2,81; P, 6,22. Gefunden: C, 74,80; H, 9,89; N, 2,63; P, 6,40.

Beispiel 7.

201300234

26

N-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphepin-6-yl)-3-aminopentan



(1f)

Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 75%;

weißer Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0,77 (t, 6H, $J = 7,5$ Hz), 1,27 (s, 18H), 1,29-1,39 (m, 4H), 1,41 (s, 18H), 2,88 (t, 1H, $J = 8,4$ Hz), 3,00-3,15 (m, 1H), 7,07 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz), 7,33 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 149,7 (s). ^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): δ 9,8 (s, CH_3CH_2), 28,6 (d, $^3J = 4,6$ Hz, CH_3CH_2), 31,3 (d, $J = 2,9$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 54,2 (d, $^2J = 19,6$ Hz, CH), 124,0 (s, CH_{Ar}), 126,3 (s, CH_{Ar}), 133,1 (d, $J = 3,7$ Hz, C_{Ar}), 140,0 (d, $J = 1,8$ Hz, C_{Ar}), 145,6 (s, C_{Ar}), 146,8 (d, $J = 6,5$ Hz, C_{Ar}). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet m/z ($\text{C}_{33}\text{H}_{53}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$, $(\text{M}+\text{H})^+$) 526,38084; gefunden 526,38131; MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 525 (34), 496 (84), 439 (100), 57 (25). Anal. Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$: C, 75,39; H, 9,97; N, 2,66; P, 5,89. Gefunden: C, 75,30; H, 9,72; N, 2,28; P, 5,85.

Beispiel 8.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ aus der übergangsmetallhaltigen Vorstufe.

Zu einer gerührten Lösung von $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1 mmol) in getrocknetem CH_2Cl_2 (8 mL) wurde innerhalb von 40 min eine Lösung des Phosphoramidits (1 mmol) in getrocknetem CH_2Cl_2 (8 mL) getropft. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand für 1 h im Vakuum getrocknet.

Beispiel 9. [Rh-haltige Komplexverbindung mit Ligand (1c)]

Die Verbindung wurde analog der im Beispiel 8 aufgeführten Vorschrift synthetisiert.

201300234

27

Ausbeute: 98%; grünes Pulver. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 0,97 (s, 9H), 1,25 (s, 18H), 1,55 (s, 18H), 1,91 (s, 3H), 1,97 (s, 3H), 4,53 (d, 2H, $J = 23,7$ Hz, 1H), 5,40 (s, 1H), 7,06 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,39 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 134,34 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 268,3$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 27,5 (s, $\text{CH}_{3\text{acac}}$), 27,7 (d, $J = 7,0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{acac}}$), 31,5-31,6 (überlappende Singulett, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$), 32,3 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 100,8 (s, CH_{acac}), 124,7 (s, CH_{Ar}), 126,5 (s, CH_{Ar}), 131,8 (d, $J = 2,6$ Hz, C_{Ar}), 139,8 (d, $J = 3,4$ Hz, C_{Ar}), 146,3 (d, $J = 12,3$ Hz, C_{Ar}), 146,6 (d, $J = 1,8$ Hz, C_{Ar}), 184,8 (s, $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{acac}}$), 188,7 (s, $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{acac}}$). MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 741 (37), 713 (100), 613 (19), 578 (36), 557 (67), 439 (12), 57 (18). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet m/z ($\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{N}_1\text{O}_5\text{P}_1\text{Rh}_1$, $(\text{M}+\text{H})^+$) 742,31022; gefunden 742,31125; Berechnet m/z ($\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_1\text{Na}_1\text{O}_5\text{P}_1\text{Rh}_1\text{Na}$, $(\text{M}+\text{Na})^+$) 764,29216; gefunden 764,29301. Anal. Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{N}_1\text{O}_5\text{P}_1\text{Rh}_1$: C, 61,53; H, 7,75; N, 1,89; P, 4,18; Rh, 13,87. Gefunden: C, 61,24; H, 7,66; N, 1,84; P, 4,36; Rh, 13,93. IR (CaF_2 -Küvette 0.1mm, 0.1 M Lösung in Toluol): 2000 cm^{-1} (CO).

Beispiel 10.

Vorzugsweise wurde in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Hydroformylierung in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Begasungsrührer und Druckpipette ausgestatteten 200 ml-Autoklaven als Reaktionszone durchgeführt. Zur Minimierung des Einflusses von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde das als Solvens benutzte Toluol mit Natrium-Ketyl behandelt und unter Argon destilliert. Das als Substrat eingesetzte Gemisch der n-Octene wurde mehrere Stunden über Natrium am Rückfluß erhitzt und unter Argon destilliert. Das Übergangsmetall wurde als Vorstufe in Form von $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{COD})]$ (acac = Acetylacetonat-Anion; COD = 1,5-Cyclooctadien), gelöst in Toluol, zugesetzt. Diese wurde im Autoklaven unter Argonatmosphäre mit einer Lösung des jeweiligen Liganden gemischt. Der Reaktor wurde unter Synthesegasdruck aufgeheizt und die ungesättigten Verbindungen, insbesondere das Olefin, das Gemisch an Olefinen nach Erreichen der Reaktionstemperatur über eine druckfeste Pipette eingefüllt. Dabei ist es vorteilhaft in dem erfindungsgemäßen Verfahren die zu hydroformylierenden, ungesättigten Verbindungen vor der Zugabe des Wasserstoff- und

201300234

Kohlenmonoxid-haltigen Gasgemisches in die Reaktionszone einzubringen. Dies gilt insbesondere für ungesättigte Verbindungen, welche bei Raumtemperatur und Normaldruck in einem flüssigen Zustand vorliegen. In diesen Fällen erübrigt sich die Zugabe eines externen Lösungsmittels, wobei als Lösungsmittel die intern gebildeten Sekundärprodukte, wie z.B. jene, die aus der Aldolkondensation des Primärprodukts Aldehyd, während der Reaktion in-situ entstehen.

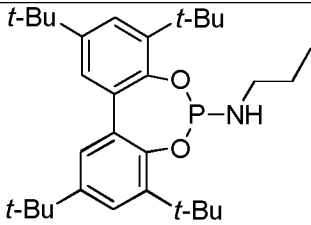
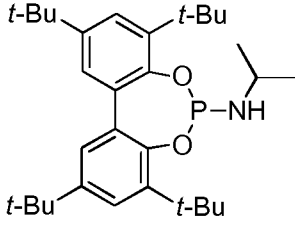
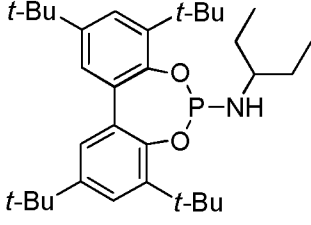
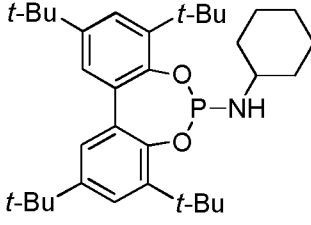
Die Reaktion wurde bei konstantem Druck geführt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Rühren entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurde unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele sind in der Tabelle 1 zusammengefasst, bei denen sich auch ein Eintrag auf die Verwendung der unter den CAS Registrier-Nummern [93347-72-9], [31570-04-4] bekannten Phosphitliganden – Handelsbezeichnung Alkanox[®] 240 - bezieht.

201300234

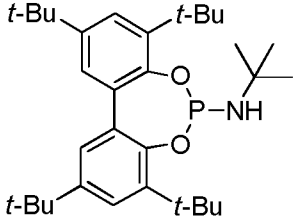
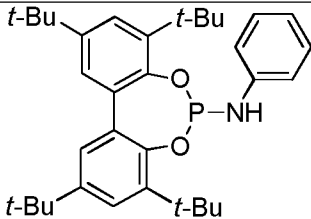
29

Tabelle 1. Hydroformylierung eines Gemisches von n-Octenen^{a,b}

Ligand	Formel	$k_{\text{obs.}}[\text{min}^{-1}]$	Ausbeute [%]
(1a)		0,223	100
(1e)		0,267	98
(1f)		0,302	98
(1d)		0,252	98

201300234

30

Vergleichsligand (1c)		0,223	98
(1b)		0,230	98
Vergleichsligand	Alkanox [®] 240 gemäß CAS Reg. Nr. [93347- 72-9], [31570-04-4]	0,194	95

^aBedingungen: [Rh] = 0,01728 mmol; 40 ppm Rh; P/Rh = 5 : 1, 5,0 MPa CO/H₂, [1-Octen] = ca. 94 mmol; Toluol, 100 °C; 40 min.

^bBestehend aus: 1-Octen, 3 %; *cis+trans*-2-Octen, 49 %; *cis+trans*-3-Octen, 29%; *cis+trans*-Octen-4, 16%; gerüstisomere Octene, 3%.

5

Die relativen Aktivitäten werden durch das Verhältnis von k_1 Ordnung zu k_0 , d.h. dem k -Wert zum Zeitpunkt 0 der Reaktion (Reaktionsstart) bestimmt und beschreiben die relative Aktivitätsabnahme während der Versuchslaufzeit.

Die k -Werte 1.Ordnung erhält man aus einer Auftragung von $(-\ln(1-\text{Umsatz}))$ gegen die Zeit.

10

Die in Tabelle 1 offenbarten Ergebnisse der Hydroformylierungen zeigen, dass die erfindungsgemäßen Liganden verbesserte Ausbeute an Aldehyden und im Fall der erfindungsgemäßen Liganden (1b), (1d), (1e) und (1f) ein deutlich verbesserte katalyti-

201300234

31

sche Wirksamkeit, gemessen als Aktivität $k_{\text{obs.}}[\text{min}^{-1}]$, gegenüber den Vergleichsliganden (1c) bzw. Alkanox[®]240 aufweisen.

Die gesteigerte Aktivität gegenüber den Vergleichsliganden ist besonders relevant für die Verwendung in großtechnischen Prozessen, da eine höhere Aktivität kürzere Verweilzeiten für die Zielprodukte in der Reaktionszone bedeutet und so die Gesamtwirtschaftlichkeit des großtechnischen Prozesses optimiert wird.

Selbst im Falle einer gleichen katalytischen Wirksamkeit, gemessen als Aktivität $k_{\text{obs.}}[\text{min}^{-1}]$, die der erfindungsgemäße Ligand (1a) mit dem Vergleichsligand (1c) aufweist, bleibt festzuhalten, dass der erfindungsgemäße Ligand (1a) eine bessere Ausbeute an Produkt generiert als der Vergleichsligand (1c); siehe Tabelle 1.

Weiterhin wurde bei der Reaktion ein maximales Phosphor – Rhodium-Verhältnis - kurz P / Rh oder auch Ligand – Übergangsmetall-Verhältnis bezeichnet - von 5 : 1 eingestellt. Somit muss deutlich weniger Ligand in dem Hydroformylierungsschritt im Vergleich zum Stand der Technik eingesetzt werden (A. van Rooy, D. Burgers, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 492). Dies ist von besonderer Relevanz, da die Liganden einen großen Teil der Prozesskosten ausmachen können. Wird also weniger Ligand benötigt, wirkt sich das umgehend positiv auf die Gesamtwirtschaftlichkeit des großtechnischen Prozesses aus.

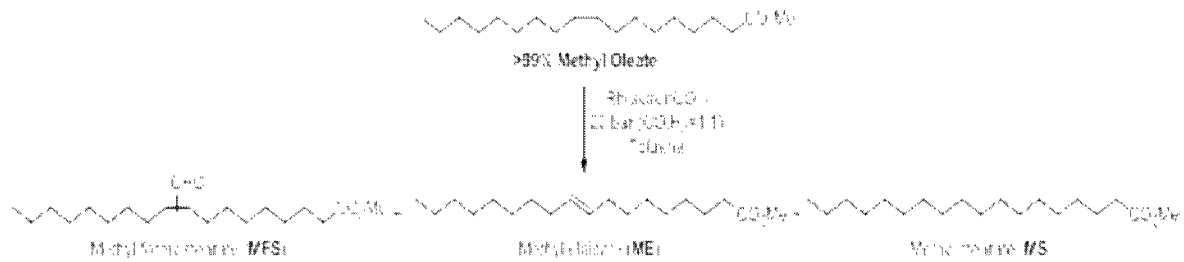
Es konnte gezeigt werden, dass die eingangs gestellte Aufgabe der Bereitstellung von Liganden für katalytisch aktive Zusammensetzungen, die eine maximale bzw. verbesserte katalytische Aktivität gegenüber den im Stand der Technik bereits beschriebenen Liganden aufweisen, durch die erfindungsgemäßen Liganden – (1a), (1b), (1d), (1e) und (1f) – erfüllt werden.

Beispiel 11.

Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

201300234

32



Verwendete Abkürzungen:

- 5 MO = Ölsäuremethylester (methyl oleate)
 MFS = Formylstearinsäuremethylester (methyl formylstearate)
 MS = Stearinsäuremethylester (methyl stearate)
 ME = Elaidinsäuremethylester (methyl elaidate)

201300234

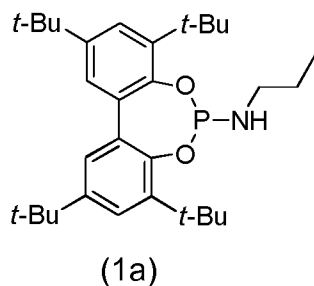
33

Versuch ^a	Ligand	T [°C]	t [h]	Umsatz [%] ^b	MFS [%] ^c	ME [%] ^c
1	(1a)	80	6	92.9	43.8	49.0

^aDie Reaktion wurde mit 1.0 mmol Substrat in 10 mL Toluol, einem Verhältnis von Substrat : Rh = 910:1, Ligand : Rh = 25:1 über 6 h durchgeführt; das Reaktionsgemisch wurde bei 2,0 MPa CO/ H₂ auf 80°C über 6 h erhitzt und danach das Rühren bei Raumtemperatur unter Synthesegasdruck bis zur Aufarbeitung fortgesetzt.

^bDer Umsatz wurde per Gaschromatographie bestimmt und wie folgt berechnet: 100 - % GC Ausbeute MO. Diese Werte gelten näherungsweise, da die gaschromatographische Trennung von MO und ME unvollständig ist.

^cAusbeute gaschromatographisch bestimmt. In allen Fällen betrug die Bildung des hydrierten, gesättigten Produkts Stearinsäuremethylester (MS) weniger als 0.1%.



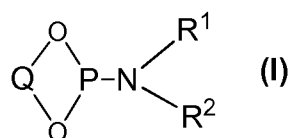
Der erfindungsgemäße Ligand (1a) zeigt eine hohe Ausbeute bei der Umsetzung zu dem Produkt Formylstearinsäuremethylester MFS als auch in der Isomerisierung zum trans-Isomeren des Substrats Ölsäuremethylester, welches mit Elaidinsäuremethylester ME bezeichnet ist, wobei nur eine geringfügige Hydrierungsaktivität, wie zuvor bereits angegeben, registriert wird und das Phosphor – Rhodium-Verhältnis auf maximal 25 : 1 begrenzt ist.

201300234

34

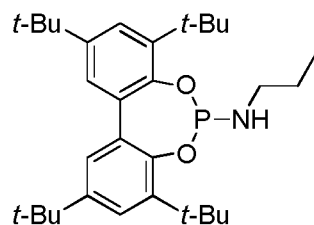
Patentansprüche

1. Phosphoramidite, der Formel (I)

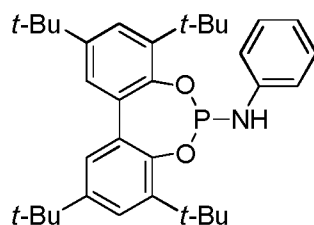


5 wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R¹ für Wasserstoff und R² für C₁–C₁₀-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-Cycloalkyl- oder Phenylreste steht und wobei R² kein tert.-Butylrest ist.

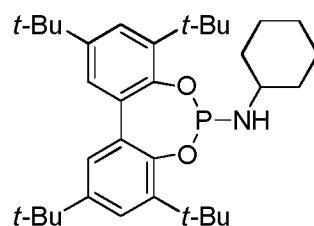
2. Phosphoramidite nach Anspruch 1 ausgewählt aus:



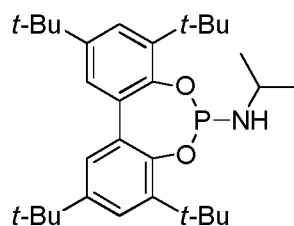
(1a)



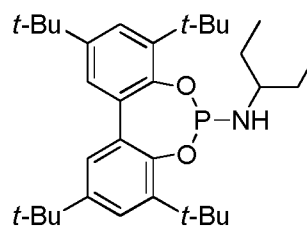
(1b)



(1d)

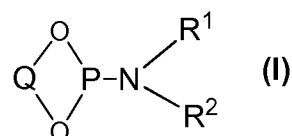


(1e)



(1f)

3. Übergangsmetallhaltige Verbindung der Formel Me(acac)(CO)L mit Me = Übergangsmetall und L der allgemeinen Formel (I):



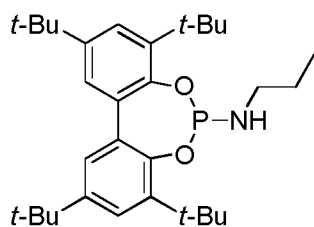
20 wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten, R¹ für Wasserstoff und R² für C₁–C₁₀-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte C₄–C₆-

201300234

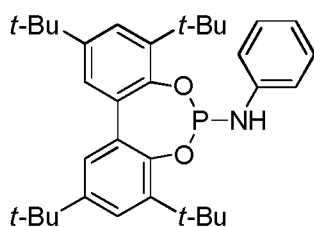
35

Cycloalkyl- oder Phenylreste steht, R^2 nicht tert.-Butyl ist und wobei das Übergangsmetall Me ausgewählt ist aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium,

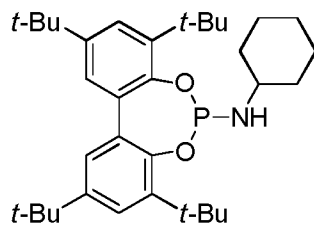
5 4. Verbindung nach Anspruch 3, wobei L ausgewählt ist aus:



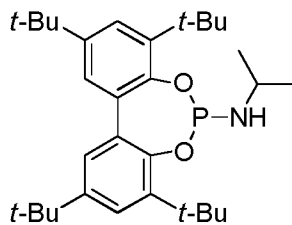
(1a)



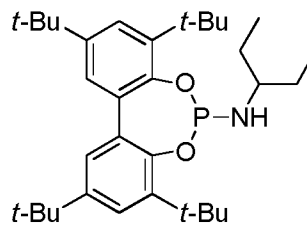
(1b)



(1d)



(1e)



(1f).

10 5. Verbindung nach zumindest einem der Ansprüche 3 bis 4, wobei das Übergangsmetall Rhodium ist.

6. Katalytisch aktive Zusammensetzungen in der Hydroformylierung enthaltend:

- 15 a) Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 5;
 b) optional freie Liganden der Formel (I), wie in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2 beschrieben;
 c) Lösungsmittel.

20 7. Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach Anspruch 6 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen.

201300234

36

8. Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen unter Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei die ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind unter:

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Dampfspaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus katalytisch betriebenen Spaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus Oligomerisierungsprozessen;
- Kohlenwasserstoffgemischen umfassend mehrfach ungesättigte Verbindungen;
- olefinhaltige Gemische, die Olefine mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisen;
- ungesättigten Carbonsäurederivaten.

9. Verfahren nach Anspruch 8 wobei in einem ersten Verfahrensschritt Phosphoramidite der Formel (I) wie in den Ansprüchen 1 bis 2 beschrieben in mindestens einer Reaktionszone vorgelegt, mit einer Vorstufe eines Übergangsmetalls zu einer übergangsmetallhaltigen Verbindung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5 versetzt werden, optional weitere Phosphoramidite der Formel (I) wie in den Ansprüchen 1 bis 2 beschrieben zugegeben werden, sowie Lösungsmitteln und einem Kohlenmonoxid- sowie Wasserstoff-haltigen Gasgemisch zu einer katalytisch aktiven Zusammensetzung gemäß Anspruch 6 umgesetzt werden;

in einem Folgeschritt werden unter den Reaktionsbedingungen die ungesättigten Verbindungen zugesetzt unter Bildung eines mehrphasigen Reaktionsgemischs; und nach Reaktionsende das Reaktionsgemisch aufgetrennt wird in Aldehyde, Alkohole, Hochsieder, Liganden und/oder Abbauprodukte der katalytisch aktiven Zusammensetzung.

10. Mehrphasiges Reaktionsgemisch, enthaltend:

- ungesättigte Verbindungen,
- ein Gasgemisch, welches Kohlenmonoxid und Wasserstoff aufweist;
- Aldehyde und
- mindestens eine katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6.