

Phosphoramiditderivate in der Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen

Die Hydroformylierung ist eine der mengenmäßig bedeutendsten homogenen Katalysen
5 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.

10 Neben der Hydroformylierung von nicht funktionalisierten Olefinen nimmt die Reaktion mit funktionalisierten Substraten, insbesondere auch solchen Olefinen, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden, an Bedeutung zu. In diesem Zusammenhang kommt der Hydroformylierung von ungesättigten Fettsäuren eine besondere Rolle
15 zu (A. Behr, *Fat. Sci. Technol.***1990**, 92, 375-388. A. Behr, A. Westfechtel, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 621-636. A. Behr, A. Westfechtel, J. Pérez Gomes, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 700-714).

Zur Steuerung von Aktivität und Regioselektivität des Katalysators werden meist drei-
20 wertige Phosphorverbindungen als organische Liganden eingesetzt. Insbesondere Phosphite, d.h. Verbindungen die 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-
25 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
30 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.

5 Die Verwendung von chiralen Phosphoramiditen für asymmetrische Katalysen wurde in WO 2007/031065 beansprucht, ohne dass Ausführungsbeispiele speziell für die 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, 10 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 15 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. 20 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. Darüber hinaus ist Wasser ein ständiger Begleiter von funktionalisierten Olefinen, die aus 25 pflanzlichen Rohstoffen gewonnen werden.

Im Allgemeinen wird Phosphoramiditen eine größere Tendenz zur Reaktion mit Nucleophilen (z.B. Wasser oder Alkoholen) attestiert als Phosphiten. Diese Eigenschaft wird z. B. breit für die Synthese von Phosphiten aus Phosphoramiditen genutzt (*e-EROS* 30 *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.

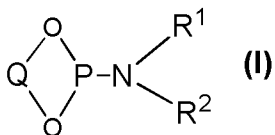
Zur Stabilisierung von hydrolysegefährdeten Phosphorverbindungen kann die Verwendung geeigneter P-Substituenten beitragen. Die einzige, bisher beschriebene Methode im Rahmen von Phosphoramiditliganden ist die Verwendung von N-Pyrrolylresten am Phosphor (WO 02/083695). Substituenten am Heterocylus, wie z.B. 2-Ethylpyrrolyl (WO 03018192, DE 102005061642) oder Indolyl (WO 03/018192) verbessern noch weiter die Hydrolysestabilität.

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.

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

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, hydrolysestabile Liganden für katalytisch aktive Zusammensetzungen zur chemischen Synthese von organischen Verbindungen, insbesondere der Hydroformylierung, der Hydrocyanierung sowie der Hydrierung von ungesättigten Verbindungen, bereitzustellen. Neben der einfachen Synthese der Phosphoramidite, ihrer Verwendung als Liganden sollten eine hohe Ausbeute an Produkt sowie eine hohe n/i-Selektivität in der Hydroformylierung erzielt werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch Phosphoramidite der Formel (I):



Unerwarteterweise verleihen insbesondere kleine Lactamringe dem Phosphoramidit eine extrem hohe Hydrolysestabilität. Diese Hydrolysestabilität wurde durch Langzeit-³¹P-NMR-Messungen bestätigt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Phosphoramidite der Formel (I), wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht; wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

5 oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden.

Vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten.

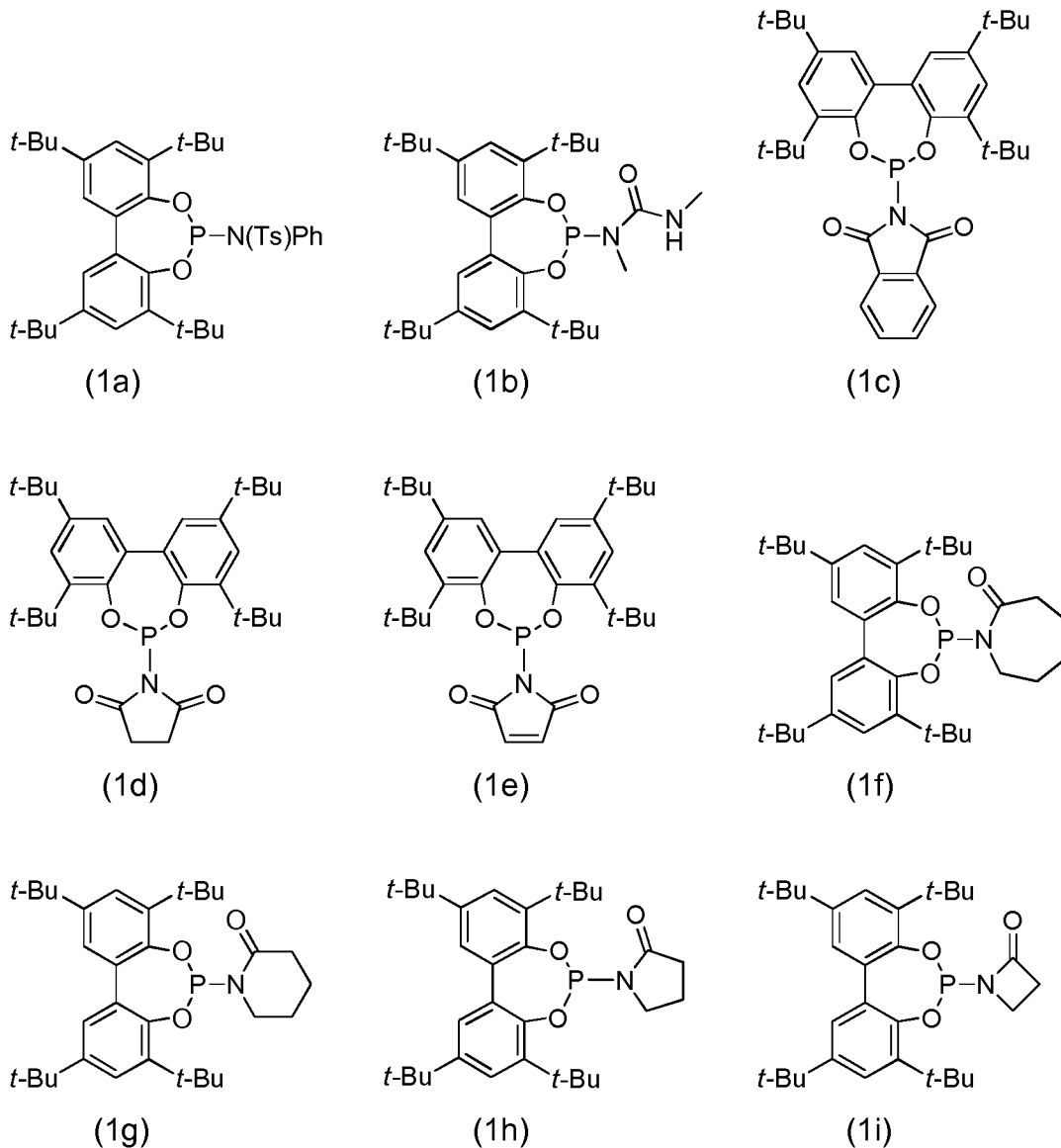
10 Besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

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 und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu)

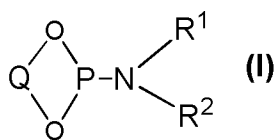
15 und/oder bevorzugt einen C_1 – C_5 -Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest aufweisen.

Es ist vorteilhaft, wenn R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind ausgewählt unter:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall, wobei L ausgewählt ist unter:



wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;
 oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden.

5

Vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten.

Besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

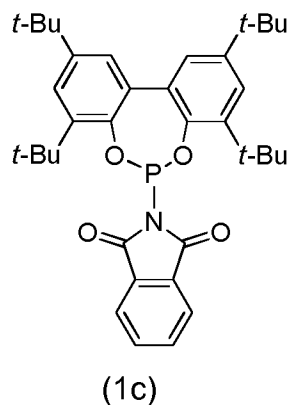
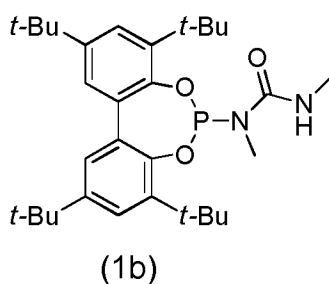
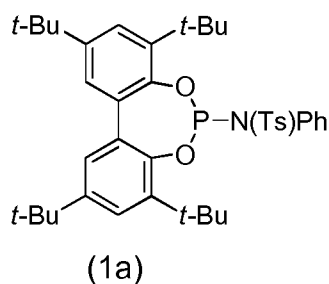
- 10 Bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C_1 – C_5 -Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest aufweisen.

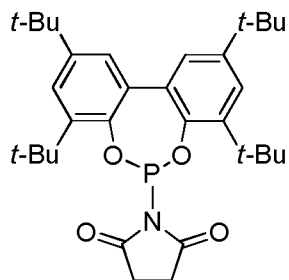
15

Es ist vorteilhaft, wenn R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten.

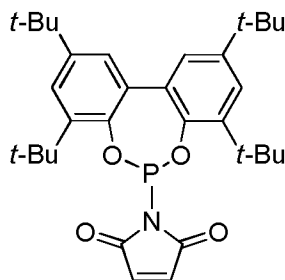
Bei besonders bevorzugten Übergangsmetallhaltigen Verbindungen der Formel

- 20 $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall ist L ausgewählt aus:

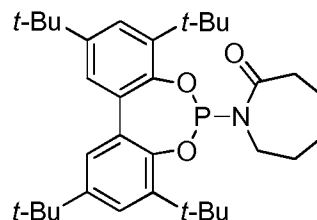




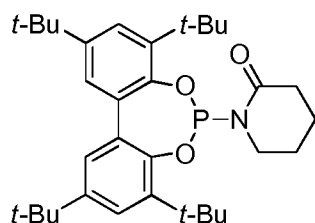
(1d)



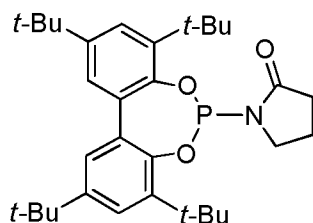
(1e)



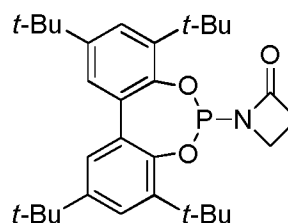
(1f)



(1g)



(1h)



(1i)

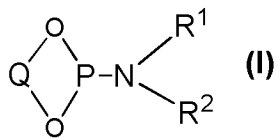
Bevorzugt ist das Übergangsmetall Me ausgewählt aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, insbesondere bevorzugt ist Me = Rhodium.

Das Übergangsmetall wird 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. Rh(acac)(CO)₂ mit acac = Acetylacetonat-Anion, Rh(acac)(COD) mit COD = 1,5-Cyclooctadien, mit den erfindungsgemäßen Phosphoramiditen in Kontakt gebracht, wobei diese Umsetzung in einer vorgelagerten Reaktion als auch in Gegenwart eines Wasserstoff- und Kohlenmonoxidhaltigen Gasgemisches erfolgen kann.

Mit ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind katalytisch aktive Zusammensetzungen in der Hydroformylierung enthaltend:

a) übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel Me(acac)(CO)L mit Me = Übergangsmetall, wobei L ausgewählt ist unter:



wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden;

vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten;

besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

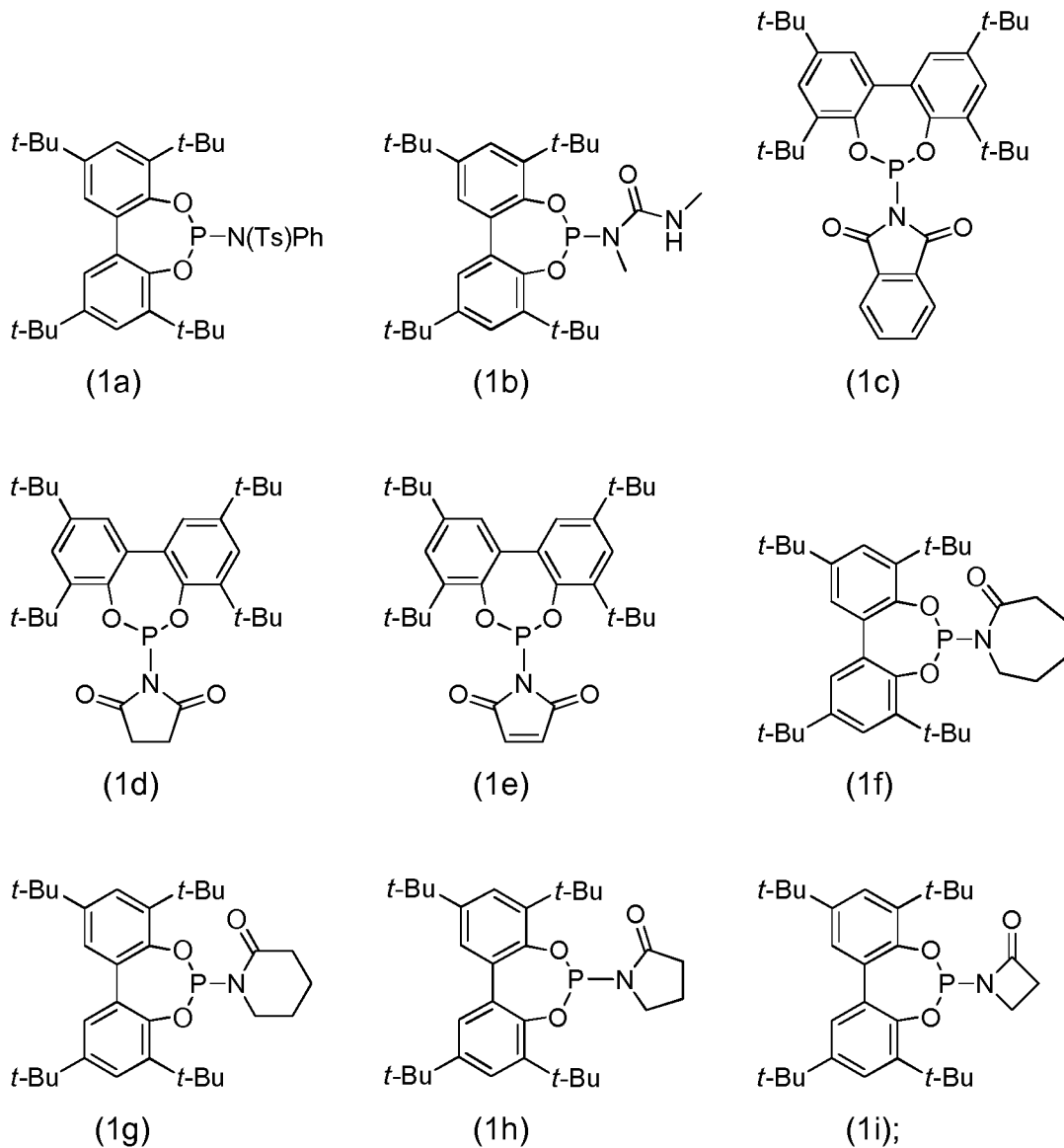
bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-

Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C_1 – C_5 -Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest aufweisen;

dabei ist es vorteilhaft, wenn R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausge-

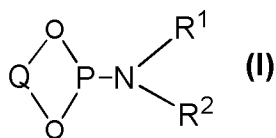
wählt sind aus C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten;

bei besonders bevorzugten Übergangsmetallhaltigen Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall ist L ausgewählt aus:



bevorzugt ist das Übergangsmetall Me ausgewählt aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium,
Iridium, insbesondere bevorzugt ist Me = Rhodium;

b) freie Liganden der Formel (I):



wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden;

5 vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten;

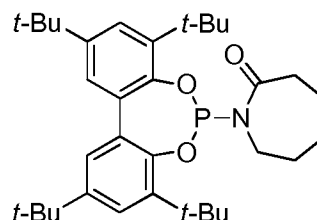
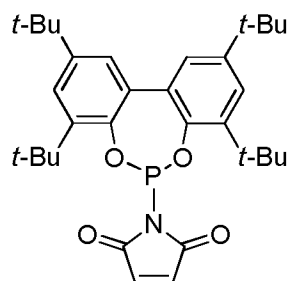
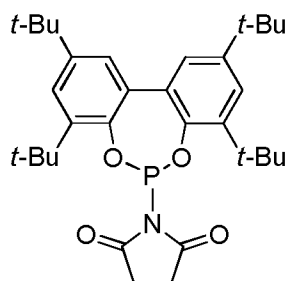
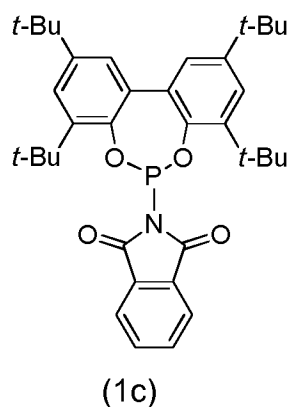
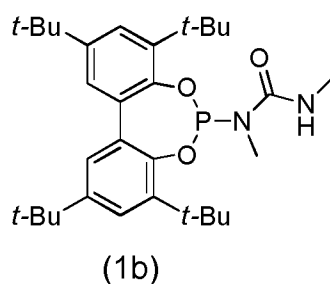
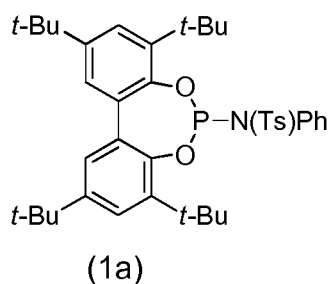
besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

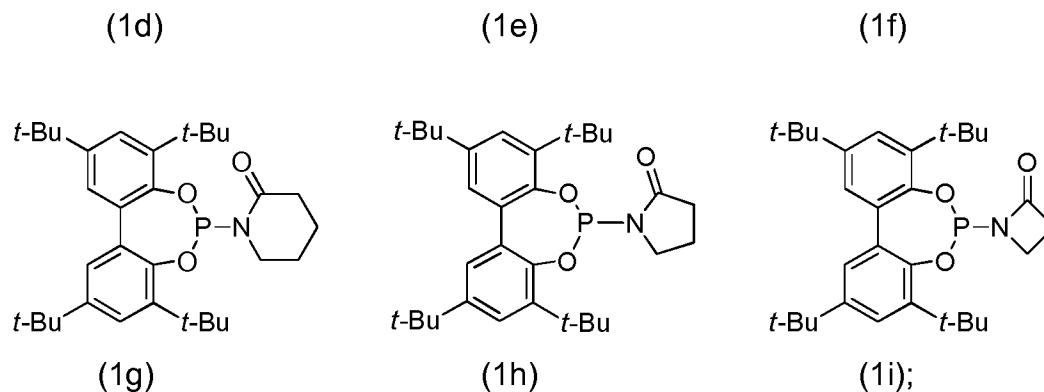
bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-

10 Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C_1 – C_5 -Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest aufweisen;

dabei ist es vorteilhaft, wenn R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosyl-
 15 resten;

besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind ausgewählt unter:





5

c) Lösungsmittel.

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.

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.

In dem nun gefundenen, erfindungsgemäßen Verfahren werden monodentate Phosphoramidite, die sich durch Sulfonyl- oder Lactamsubstituenten bzw. Imide am Phosphor auszeichnen, erstmals als Liganden in der Hydroformylierung eingesetzt.

In der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen werden mit den erfindungsgemäß hergestellten Liganden und unter erfindungsgemäß gewählten Bedingungen gleich gute oder sogar bessere Ergebnisse erzielt, als mit vergleichbaren literaturbekannten monodentaten Phosphoramidit- und Phosphitliganden.

Mit weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind:

die Verwendung der katalytisch aktiven Zusammensetzungen in einem Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen sowie

ein Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen unter Verwen-

5 dung besagter katalytisch aktiver Zusammensetzung, wobei die ungesättigten Verbindungen vorzugsweise ausgewählt sind unter:

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Dampfspaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus katalytisch betriebenen Spaltanlagen;
- Kohlenwasserstoffgemischen aus Oligomerisierungsprozessen;
- 10 – Kohlenwasserstoffgemischen umfassend mehrfach ungesättigte Verbindungen;
- olefinhaltige Gemische mit Olefinen, die bis zu 30 Kohlenstoffatome aufweisen;
- ungesättigte Carbonsäurederivate.

Die ungesättigten Verbindungen, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren hydroformyliert werden, umfassen Kohlenwasserstoffgemische, die in petrochemischen

15 Verarbeitungsanlagen anfallen. Hierzu gehören beispielsweise sogenannte C₄-Schnitte.

Typische Zusammensetzungen von C₄-Schnitten, aus denen 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).

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:

- 5 - 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.
- 10 - 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.
- 5 - 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:

- 10 - 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-, Fi-
- 15 - scher-Tropsch-, Polygas-, CatPoly-, InAlk-, Polynaphtha-, Selectopol-, MOGD-, COD-, EMOGAS-, NExOCTANE- oder SHOP-Prozess;
- Kohlenwasserstoffgemischen umfassend mehrfach ungesättigte Verbindungen;
- ungesättigten Carbonsäurederivaten.

20 Bevorzugt weisen die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ungesättigten Verbindungen oder deren Gemische ungesättigte Verbindungen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen auf.

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

Die ungesättigten Verbindungen, welche in dem erfindungsgemäßen Verfahren hydro-
formyliert werden, umfassen weiterhin ungesättigte Carbonsäurederivate. Vorzugsweise
30 sind diese ungesättigten Carbonsäurederivate ausgewählt unter Fettsäureestern; insbesondere bevorzugt ist Ölsäuremethylester .

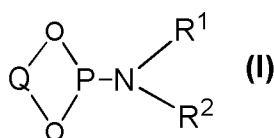
Vorzugsweise basieren diese Fettsäureester auf nachwachsenden Rohstoffen. Dabei versteht man im Sinne der vorliegenden Erfindung unter nachwachsenden Rohstoffen im Unterschied zu petrochemischen Rohstoffen, welche auf fossilen Ressourcen, wie z.B. Erdöl oder Steinkohle basieren, solche Rohstoffe, die 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):



wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

5 oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden;

vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten;

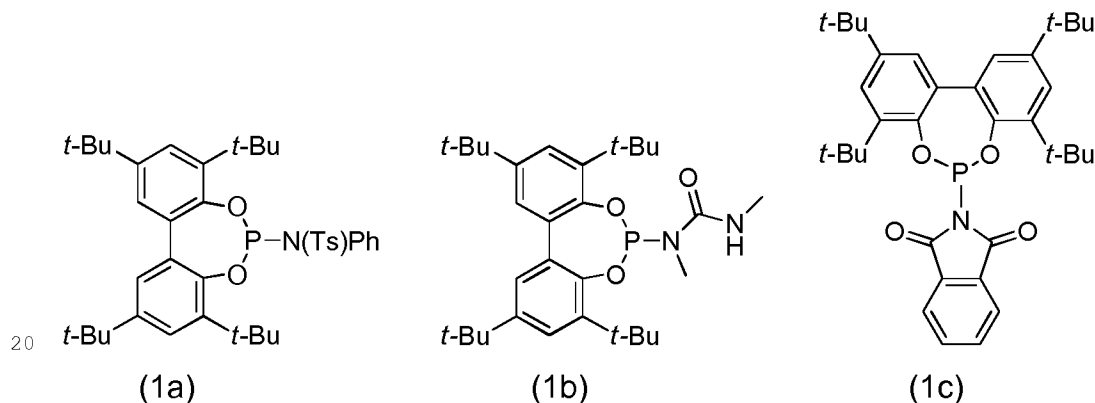
10 besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

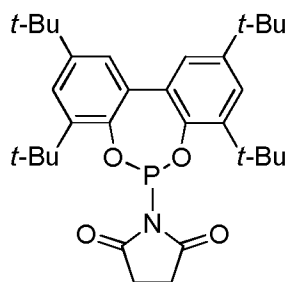
bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C_1 – C_5 -Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest

15 aufweisen;

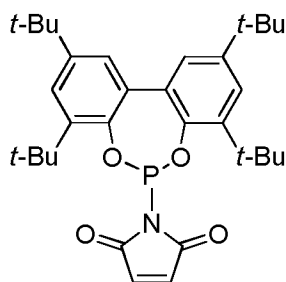
dabei ist es vorteilhaft, wenn R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten;

besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind ausgewählt aus:

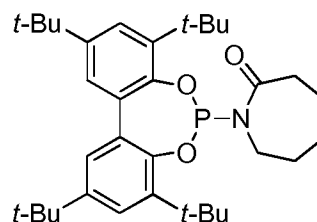




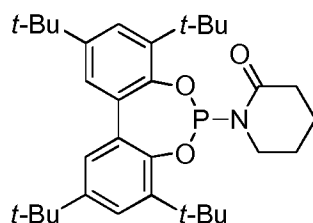
(1d)



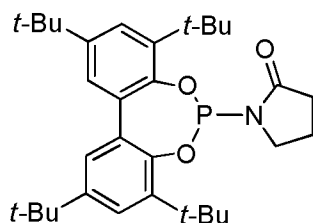
(1e)



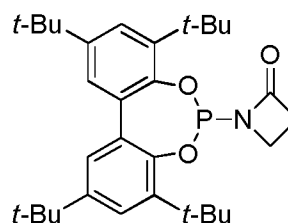
(1f)



(1g)



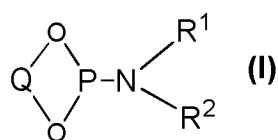
(1h)



(1i)

;

als Liganden in mindestens einer Reaktionszone vorgelegt, mit einer Vorstufe des Übergangsmetalls zu einer übergangsmetallhaltigen Verbindung nach der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$, wobei L ausgewählt ist unter:



(II)

wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden;

vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten;

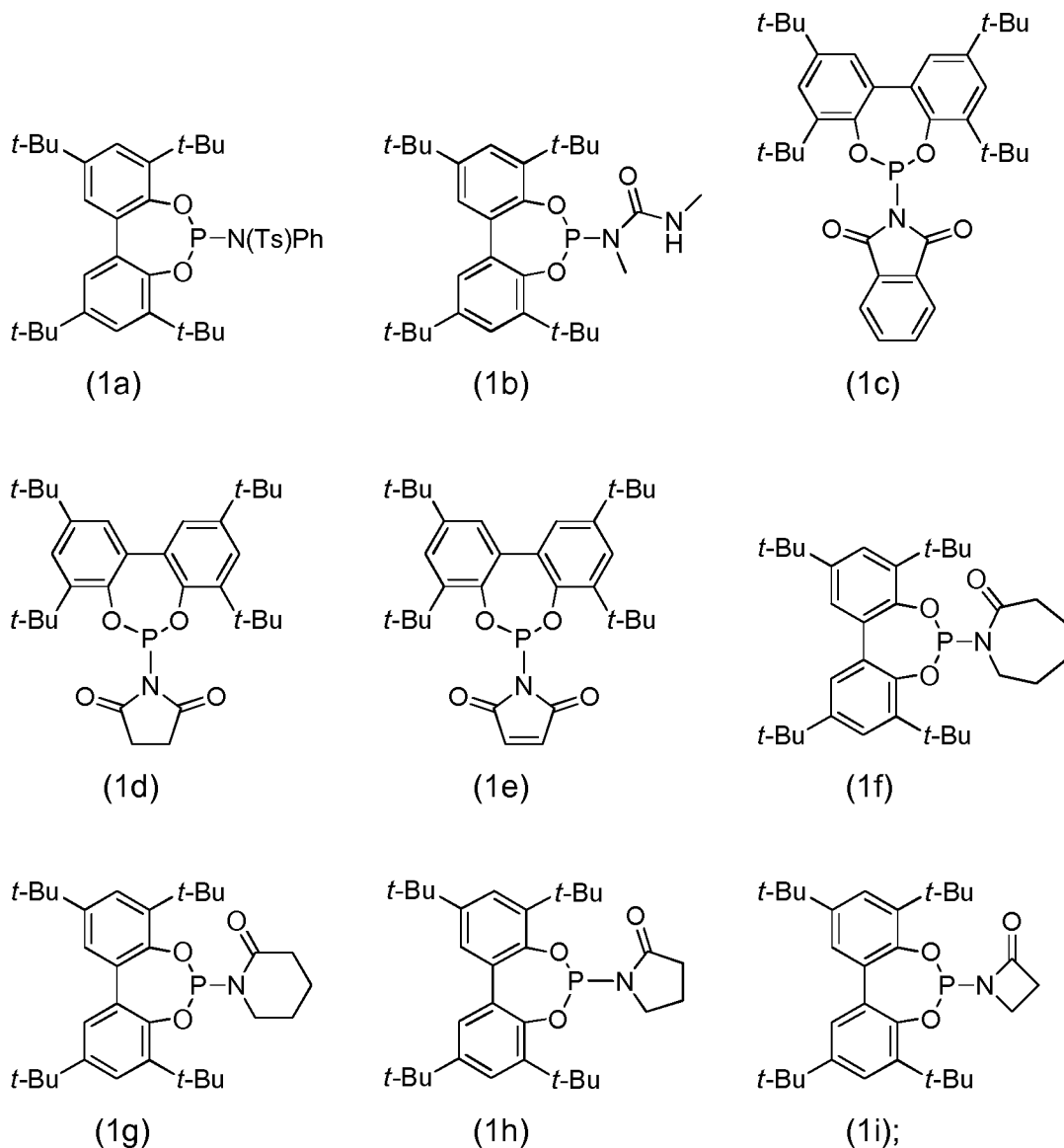
besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

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 und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C₁-C₄-Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C₁ – C₅-Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest aufweisen;

dabei ist es vorteilhaft, wenn R¹ ungleich R² ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁ – C₁₀-, vorzugsweise C₁ – C₅-Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten;

bei besonders bevorzugten Übergangsmetallhaltigen Verbindungen der Formel

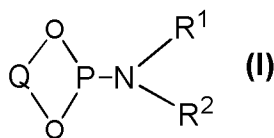
Me(acac)(CO)L mit Me = Übergangsmetall ist L ausgewählt aus:



bevorzugt ist das Übergangsmetall Me ausgewählt aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, insbesondere bevorzugt ist Me = Rhodium;

und optional, vorzugsweise zwingender, weiterer Zugabe von freien Liganden der

5 Formel (I):



wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

10 wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden;

vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-

15 Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten;

besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-

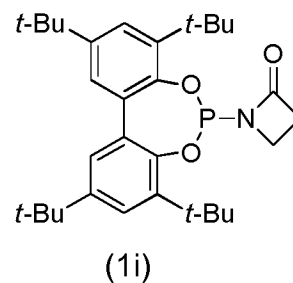
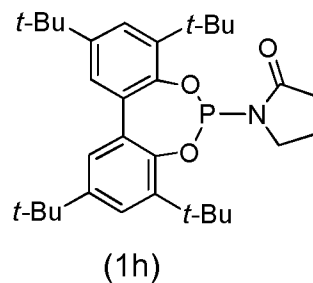
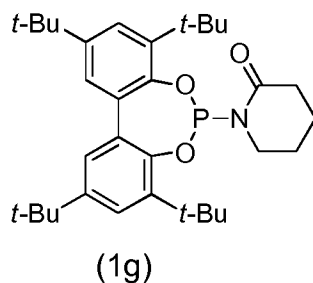
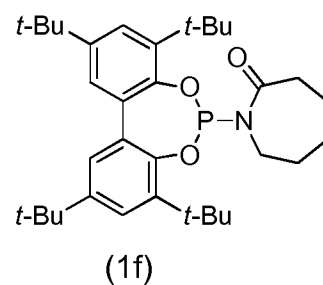
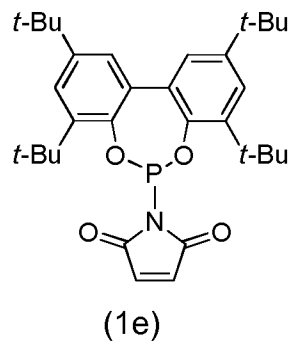
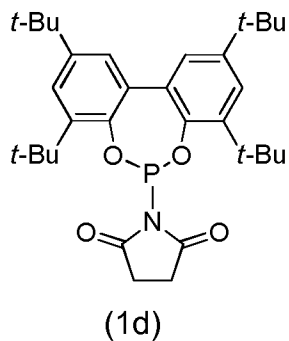
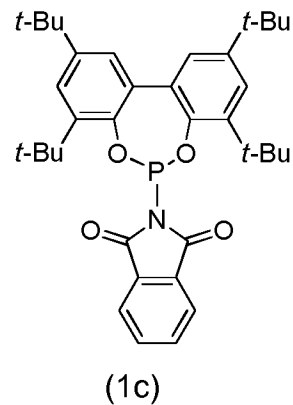
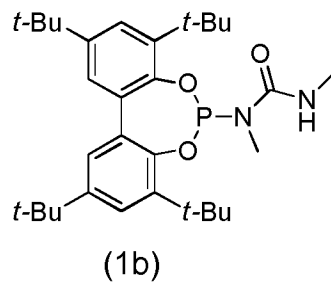
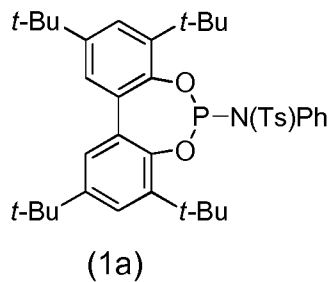
Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest und/oder einen Alkoxy-

20 rest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C_1 - C_5 -Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest aufweisen;

dabei ist es vorteilhaft, wenn R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1 - C_{10} -, vorzugsweise C_1 - C_5 -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosyl-

25 resten;

besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind ausgewählt unter:



sowie Lösungsmitteln und einem Kohlenmonoxid- sowie Wasserstoffhaltigen Gasgemisch zu einer 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 ungesättigte(n) Verbindung(en) bei Raumtemperatur und Normaldruck entsprechend
 5 1013 hPa in einem flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

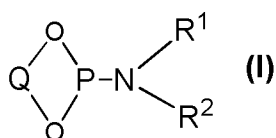
Die Hydroformylierung wird bei üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei eine Temperatur von 60 °C bis 160 °C und ein Synthesegasdruck von 1,0 MPa bis 10 MPa bevorzugt sind; insbesondere bevorzugt sind eine Temperatur von 60 °C bis 120
 10 °C und ein Synthesegasdruck von 1,0 MPa bis 6,0 MPa.

Unter Abbauprodukten werden im Rahmen dieser Erfindung Stoffe aufgefasst, die aus der Zersetzung der in der Hydroformylierung katalytisch aktiven Zusammensetzung
 15 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.

20

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

- ungesättigte Verbindungen;
- ein Gasgemisch, welches Kohlenmonoxid, Wasserstoff aufweist;
- 25 – katalytisch aktive Zusammensetzungen enthaltend:
 - a) übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall, wobei L ausgewählt ist unter:



wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

5 oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden;

vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten;

10 besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

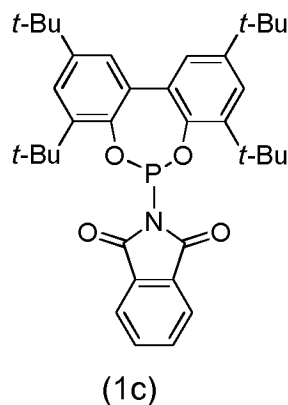
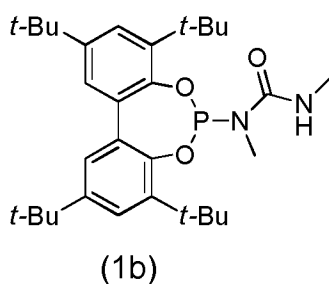
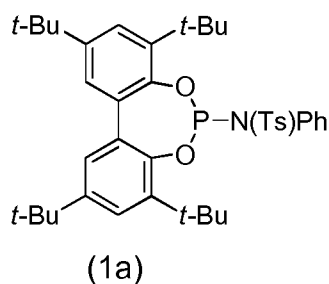
bevorzugte substituierte 1,1'-Biphenylreste sind solche, die in 3,3' und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diolgrundkörpers einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C_1 - C_4 -Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C_1 – C_5 -Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest

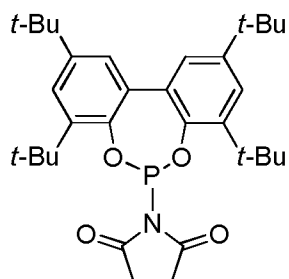
15 aufweisen;

dabei ist es vorteilhaft, wenn R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C_1 – C_{10} -, vorzugsweise C_1 – C_5 -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten;

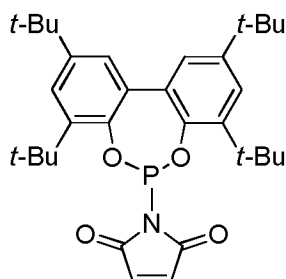
bei besonders bevorzugten Übergangsmetallhaltigen Verbindungen der Formel

20 $Me(acac)(CO)L$ mit Me = Übergangsmetall ist L ausgewählt aus:

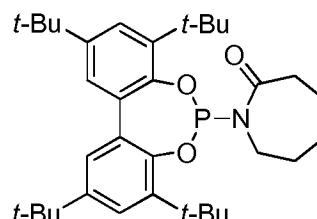




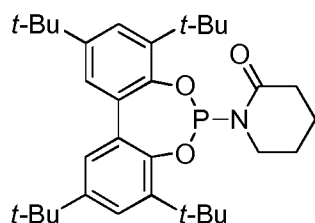
(1d)



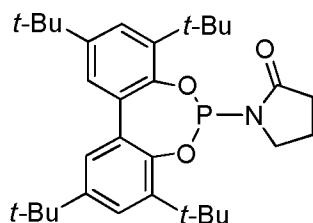
(1e)



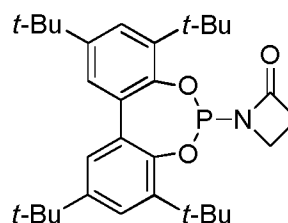
(1f)



(1g)



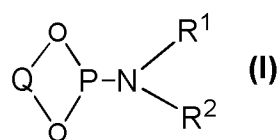
(1h)



(1i);

bevorzugt ist das Übergangsmetall Me ausgewählt aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, insbesondere bevorzugt ist Me = Rhodium;

b) freie Liganden der Formel (I):



(I)

wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden;

vorzugsweise ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-

Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten;

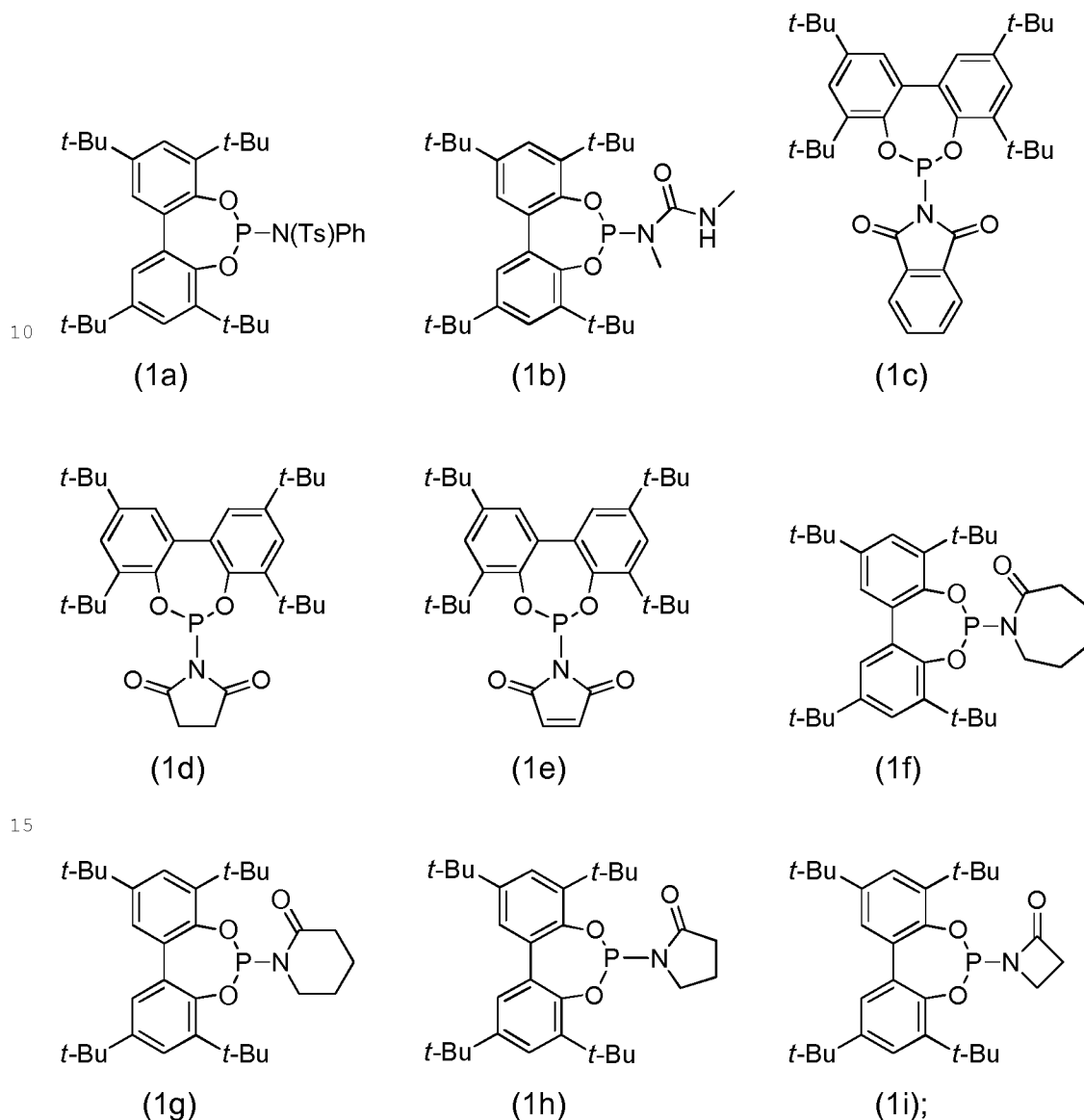
besonders bevorzugt ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-

Biphenylresten;

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 und/oder einen Alkoxyrest, bevorzugt einen C₁-C₄-Alkylrest, besonders bevorzugt einen tert.-Butylrest (t-Bu) und/oder bevorzugt einen C₁ – C₅-Alkoxyrest, besonders bevorzugt einen Methoxyrest aufweisen;

dabei ist es vorteilhaft, wenn R¹ ungleich R² ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁ – C₁₀-, vorzugsweise C₁ – C₅-Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten;

besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind ausgewählt unter:



c) Lösungsmittel;

wobei die ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind unter:

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Dampfspaltanlagen;
- 5 - 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-,
10 MOGD-, COD-, EMOGAS-, NExOCTANE- oder SHOP-Prozess;
- Kohlenwasserstoffgemischen umfassend mehrfach ungesättigte Verbindungen;
- ungesättigten Carbonsäurederivaten;

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

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

10

2009). 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: $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} *$

15

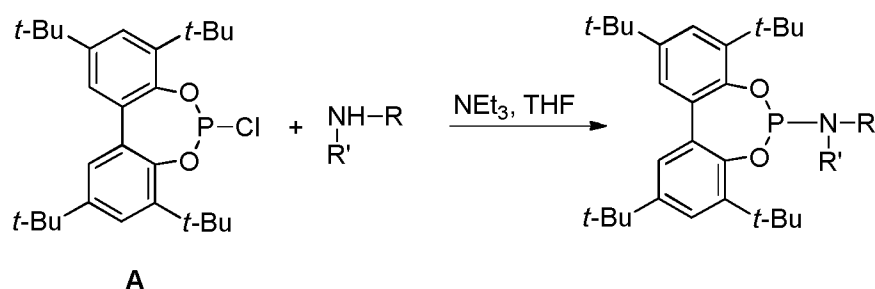
$(\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).

20

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.

Beispiel 1.

Allgemeine Synthesevorschrift.



R = H, Ar, Alkyl

R' = Ts, (O)CNHR

R,R' = (O)C-R''-C(O) mit R'' = CH₂-CH₂, CH=CH, 1,2-phenylen

5

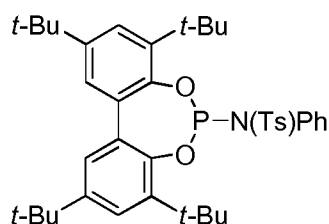
Zu einer gerührten Lösung des Chlorophosphits **A** (2 mmol) (Herstellung nach US20080188686 A1) in getrocknetem THF (10mL) wurden Et₃N (3mmol) und das entsprechende Lactam, Sulfonamid, Dicarbonsäureimid oder Harnstoffderivat (2,3mmol) in getrocknetem THF (10 mL) gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nachdem das Chlorophosphit vollständig umgesetzt war (4-24 h), wurden die leicht verdampfenden Flüssigkeiten im Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde getrocknetes Toluol (10 mL) hinzugefügt. Die entstandene Suspension wurde durch eine Schicht neutralen Aluminiumoxids filtriert (ca. 2 cm, Ø = 2 cm; Schlenk-Filter, Porosität 4) und anschließend mit Toluol (2×7mL) nachgewaschen. Nach dem Einengen der Lösung wurde der Rückstand im Vakuum bei 45-50 °C für 3 h getrocknet. Die Produkte waren rein genug, um ohne weitere Reinigungsoperation für Katalyse- und Hydrolysetest eingesetzt werden zu können.

10

15

Beispiel 2.

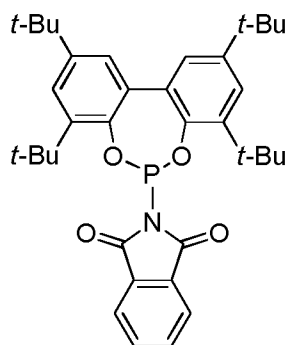
N-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphepin-6-yl)-*N*-tosylanilin

**(1a)**

Ausbeute: 63%; weißer Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,20 (s, 18H), 1,45 (s, 18H), 2,36 (s, 3H), 6,25 (d, 2H, $J = 7,7$ Hz), 6,72 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz), 6,78 (d, 2H, $J = 2,3$ Hz), 6,80-6,87 (m, 1H), 7,19 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz), 7,34 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,59 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 129,9 (s). ^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): δ 21,7 (s, CH_3PhSO_2), 31,4-31,5 (überlappendes Singulett und Dublett, $J = 2,8$ Hz, 2 Typen von $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 124,3 (s, CH_{Ar}), 126,5 (s, CH_{Ar}), 127,4 (s, CH_{Ar}), 127,9 (2 überlappende Singulett, $2 \times \text{CH}_{\text{Ar}}$), 129,6 (s, CH_{Ar}), 130,8 (s, CH_{Ar}), 132,3 (d, $J = 3,8$ Hz, C_{Ar}), 135,5 (d, $J = 4,8$ Hz, C_{Ar}), 137,6 (s, C_{Ar}), 139,9 (d, $J = 1,9$ Hz, C_{Ar}), 143,9 (s, C_{Ar}), 145,9 (d, $J = 5,9$ Hz, C_{Ar}), 146,8 (s, C_{Ar}). HRMS (EI): berechnet m/z ($\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{N}_1\text{O}_4\text{P}_1\text{S}_1$) 685,334989; gefunden 685,33492; HRMS (ESI-TOF/MS): berechnet m/z ($\text{C}_{41}\text{H}_{53}\text{N}_1\text{O}_4\text{P}_1\text{S}_1$, $(\text{M}+\text{H})^+$) 686,34274; gefunden 686,34391; berechnet m/z ($\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{N}_1\text{Na}_1\text{O}_4\text{P}_1\text{S}_1$, $(\text{M}+\text{Na})^+$) 708,32469; gefunden 708,32644. MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 685 (35), 621 (75), 546 (51), 439 (100), 246 (20), 91 (43), 57 (83).

Beispiel 3.

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



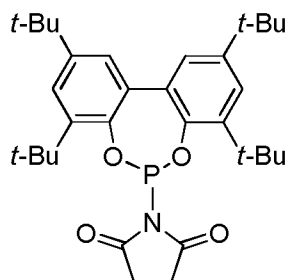
5 **(1c)**

Ausbeute: 96%; weißer Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,29-1,30 (2 überlappende Singulett, 36H), 7,18 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz), 7,32 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz), 7,64-7,69 (m, 2H), 7,72-7,80 (m, 2H). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 131,1 (s). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 31,0 (d, $J = 2,4$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,7 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 124,0 (s, CH_{Ar}), 124,3 (s, CH_{Ar}), 127,0 (s, CH_{Ar}), 132,7-132,8 (2 überlappende Singulett, 2 Typen von C_{Ar}), 134,6 (s, CH_{Ar}), 139,5 (s, C_{Ar}), 146,7 (s, C_{Ar}), 147,5 (d, $J = 5,9$ Hz, C_{Ar}), 168,7 (s, $\text{C}=\text{O}$). HRMS (EI): berechnet m/z ($\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_1\text{O}_4\text{P}_1$) 585,30025; gefunden 585,299809; MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 585 (77), 570 (58), 528 (11), 441 (13), 423 (41), 57 (100).

15

Beispiel 4.

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



(1d)

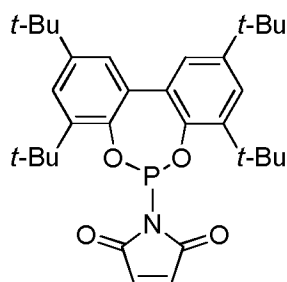
20 Ausbeute: 95%; weißer Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,28 (s, 18H), 1,34 (s, 18H), 2,58 (s, 4H), 7,14 (d, 2H, $J = 2,3$ Hz), 7,32 (d, 2H, $J = 2,3$ Hz). ^{31}P NMR (121

MHz, CDCl₃): δ 131,7 (s). ¹³C NMR (62 MHz, CDCl₃): δ 29,6 (d, ³J = 2,9 Hz, CH₂), 30,9 (d, J = 2,5 Hz, (CH₃)₃C), 31,5 (s, (CH₃)₃C), 34,7 (s, (CH₃)₃C), 35,4 (s, (CH₃)₃C), 124,3 (s, CH_{Ar}), 127,0 (s, CH_{Ar}), 132,5 (d, J = 4,4 Hz, C_{Ar}), 139,2 (d, J = 2,3 Hz, C_{Ar}), 147,0 (s, C_{Ar}), 147,3 (d, J = 5,8 Hz, C_{Ar}), 178,0 (s, C=O). HRMS (ESI): berechnet *m/z*

(C₃₂H₄₅N₁O₄P₁, (M+H)⁺) 538,30807; gefunden 538,30813; MS (EI, 70 eV): *m/z* (I, %): 537 (100), 522 (39), 480 (20), 423 (84), 57 (35).

Beispiel 5.

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



(1e)

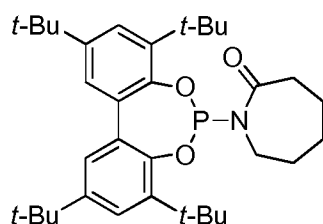
Ausbeute: 96%; weißer Feststoff. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 1,28 (s, 18H), 1,32 (s, 18H), 6,60 (s, 2H), 7,15 (d, 2H, J = 2,4 Hz), 7,32 (d, 2H, J = 2,5 Hz). ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃): δ 131,26 (s). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 30,9 (d, J = 2,6 Hz, (CH₃)₃C), 31,5 (s, (CH₃)₃C), 34,7 (s, (CH₃)₃C), 35,4 (s, (CH₃)₃C), 124,7 (s, CH_{Ar}), 127,0 (s, CH_{Ar}), 132,7 (d, J = 3,8 Hz, C_{Ar}), 136,0 (d, J = 2,5 Hz, C=C), 139,4 (d, J = 2,1 Hz, C_{Ar}), 147,0 (s, C_{Ar}), 147,1 (s, C_{Ar}), 171,4 (s, C=O). HRMS (ESI-TOF/MS): berechnet *m/z*

(C₃₂H₄₃NO₄P, (M+H)⁺) 536,29242; gefunden 536,29178; berechnet *m/z*

(C₃₂H₄₂N₁Na₁O₄P₁, (M+Na)⁺) 558,27437; gefunden 558,27382. MS (EI, 70 eV): *m/z* (I, %): 535 (100), 520 (51), 441 (11), 423 (29), 57 (40).

Beispiel 6.

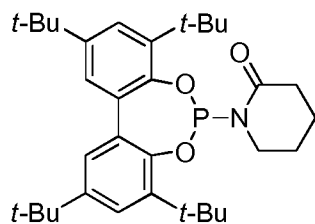
N-(2,4,8,10-Tetra-*tert*-butyl-dibenz[d,f]{1,3,2}dioxaphosphhepin-6-yl)- ϵ -caprolactam

**(1f)**

Ausbeute: 96%; weißer Feststoff. ^1H NMR (250 MHz, CDCl_3): δ 1,27 (s, 18H), 1,37 (s, 18H of t-Bu+2H von CH_2), 1,49-1,59 (m, 2H), 1,61-1,73 (m, 2H), 2,43-2,51 (m, 2H), 2,96-3,04 (m, 2H), 7,09 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,36 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz). ^{31}P NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 132,87 (s). ^{13}C NMR (62 MHz, CDCl_3): δ 23,4 (s, CH_2), 29,7 (s, CH_2), 29,8 (s, CH_2), 31,1 (d, $J = 2,8$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,7 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 38,8 (s, CH_2), 43,9 (d, $J = 5,2$ Hz, CH_2), 124,5 (s, CH_{Ar}), 126,6 (s, CH_{Ar}), 132,6 (d, $J = 3,7$ Hz, C_{Ar}), 140,2 (d, $J = 1,6$ Hz, C_{Ar}), 146,6 (s, C_{Ar}), 146,7 (s, C_{Ar}), 182,7 (d, $^2J = 18,4$ Hz, $\text{C}=\text{O}$). HRMS (EI): berechnet m/z ($\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_1\text{O}_3\text{P}_1$) 551.35228; gefunden 551,35208. MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 551 (9), 536 (26), 494 (77), 441 (31), 91 (100), 57 (26).

Beispiel 7.

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

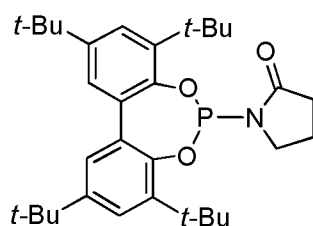
**(1g)**

Ausbeute: 90%; weißer Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,29 (s, 18H), 1,38 (s, 18H), 1,39-1,41 (m, 2H), 1,58-1,71 (m, 2H), 2,38 (t, 2H, $J = 6,8$ Hz), 2,92-3,01 (m, 2H), 7,09 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,36 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 132,6 (s). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 19,8 (s, CH_2), 22,6 (s, CH_2), 31,1 (d, $J = 2,7$ Hz,

($\underline{\text{CH}_3}$)₃C), 31,5 (s, ($\underline{\text{CH}_3}$)₃C), 34,7 (s, (CH_3)₃ $\underline{\text{C}}$), 35,5 (s, (CH_3)₃ $\underline{\text{C}}$), 33,3 (d, J = 2,2 Hz, CH₂), 42,9 (d, J = 4,9 Hz, CH₂), 124,4 (s, CH_{Ar}), 126,6 (s, CH_{Ar}), 132,6 (d, J = 4,0 Hz, C_{Ar}), 140,1 (d, J = 1,6 Hz, C_{Ar}), 146,7 (s, C_{Ar}), 146,9 (d, J = 5,2 Hz, C_{Ar}), 177,4 (d, ²J = 17,5 Hz, C=O). MS (EI, 70 eV): *m/z*(I, %): 537 (4), 522 (19), 480 (100), 140 (76), 57
 5 (20). HRMS (EI): berechnet *m/z* (C₃₃H₄₈N₁O₃P₁) 537,33663; gefunden 537,33652. Anal. Berechnet für C₃₃H₄₈N₃O₁P₁: C, 73,71; H, 9,00; N, 2,60; P, 5,76. Gefunden: C, 73,74; H, 8,77; N, 2,55; P, 5,45.

Beispiel 8.

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

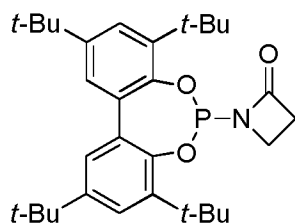


(1h)

Ausbeute: 90 %; weißer Feststoff. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 1,42 (s, 18 H); 1,51 (s, 18 H); 1,91 (m, 2 H); 2,41 (m, 2 H); 3,14 (m, 2 H); 7,24 (d, 2 H, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz); 7,52
 15 (d, 2 H, ⁴J_{HH} = 2,4 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 28,8; 31,2; 31,6; 32,8; 35,0; 35,8; 44,9; 124,9; 126,8; 132,9; 140,3; 147,2; 147,6; 180,2. ³¹P NMR (121 MHz, CD₂Cl₂): δ 136,9 (s). ESI-TOF/HRMS: *m/e* = 524,32942 (M+H)⁺. C₃₂H₄₆NO₃P = 523,69; berechnet für: C, 73,39; H, 8,85; N, 2,67. Gefunden: C, 73,26; H, 8,74; N, 2,46.

20 Beispiel 9.

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

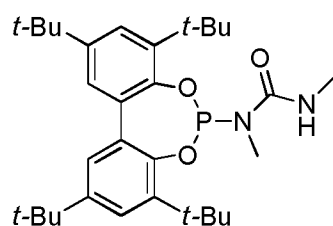


(1i)

Ausbeute: 92 %; weißer Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,28 (s, 18H), 1,39 (s, 18H), 2,70-2,81 (br, s, 2H), 2,81-2,88 (m, 2H), 7,08 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,37 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 128,95 (s). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 31,0 (d, $J = 2,4$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,7 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 36,9 (s, CH₂), 37,5 (d, $J = 7,8$ Hz, CH₂), 124,4 (s, CH_{Ar}), 126,5 (s, CH_{Ar}), 132,7 (d, $J = 3,7$ Hz, C_{Ar}), 140,0 (d, $J = 1,7$ Hz, C_{Ar}), 146,4 (d, $J = 5,1$ Hz, C_{Ar}), 147,1 (s, C_{Ar}), 170,7 (d, $^2J = 20,5$ Hz, C=O). HRMS (ESI-TOF/MS): berechnet m/z ($\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_1\text{O}_3\text{P}_1$, (M+H)⁺) 510,3132; gefunden 510,314; berechnet m/z ($\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_1\text{Na}_1\text{O}_3\text{P}_1$, (M+Na)⁺) 532,2951; gefunden 532,296.

Beispiel 10.

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



(1b)

Ausbeute: 71 %; weißer Feststoff (umkristallisiert aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ (2,4/1)); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,28 (s, 18H), 1,36 (s, 18H), 2,48 (br, s, 3H), 2,83 (br, s, 3H), 5,50 (br, s, 1H), 7,11 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,37 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz). ^{31}P NMR (121MHz, CDCl_3): δ 135,4 (br, s, 80% integrierte Fläche), 139,3 (br, s, 20% integrierte Fläche).

Beide Signale überlappen teilweise. Das Verhältnis ist lösungsmittelabhängig. ^{31}P NMR (121MHz, $\text{PhCH}_3/\text{CDCl}_3=2/1$): δ 135,4 (br, s, 88% integrierte Fläche), 139,3 (br, s, 12% integrierte Fläche). Ursache für die Entstehung von zwei Signalsätzen ist das Auftreten von tautomeren Strukturen. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 27,5 (s, $\text{CH}_3\text{NC(=O)}$), 30,9 (d, $J = 2,4$ Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 31,5 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,7 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 124,6 (s, CH_{Ar}), 126,5 (s, CH_{Ar}), 132,2 (s, C_{Ar}), 140,0 (s, C_{Ar}), 146,7 (d, $J = 5,4$ Hz, C_{Ar}), 146,9 (s, C_{Ar}). HRMS (EI): berechnet m/z ($\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_1$) 526,33156; gefunden 526,33188; MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 526 (2), 456 (100), 441 (79), 57 (26). Anal. Berechnet für

$C_{31}H_{47}N_2O_3P_1$: C, 70,69; H, 8,99; N, 5,32; P, 5,88. Gefunden C, 70,48; H, 9,03; N, 5,18; P, 5,85.

Beispiel 11.

5 Allgemeine Vorschrift für die Synthese von $Rh(acac)(CO)L$ aus der übergangsmetallhaltigen Vorstufe.

Zu einer gerührten Lösung von $Rh(acac)(CO)_2$ (1 mmol) in getrocknetem CH_2Cl_2 (8 mL) wurde innerhalb von 40 min eine Lösung der erfindungsgemäßen Phosphoramidite (1a) – (1i) (1 mmol) in getrocknetem CH_2Cl_2 (8 mL) getropft. Die Lösung wurde für 2 h
10 bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand für 1 h im Vakuum getrocknet.

Beispiel 12.

Vorzugsweise wurde in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Hydroformylierung in
15 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
20 unter Argon destilliert. Das Übergangsmetall wurde als Vorstufe in Form von $[(acac)Rh(COD)]$ ($acac$ = 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
25 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 Kohlenmonoxid-haltigen Gasgemisches in die Reaktionszone einzubringen. Dies gilt insbesondere für ungesättigte Verbindungen, welche bei Raumtemperatur und Normal-
30 druck in einem flüssigen Zustand vorliegen. In diesen Fällen erübrigt sich die Zugabe eines externen Lösungsmittels, wobei als Lösungsmittel die intern gebildeten Sekun-

därprodukte, wie z.B. jene, die aus der Aldolkondensation des Primärprodukts Aldehyde, während der Reaktion in-situ entstehen.

Die Reaktion wurde bei konstantem Druck geführt. Nach Ablauf der Reaktionszeit

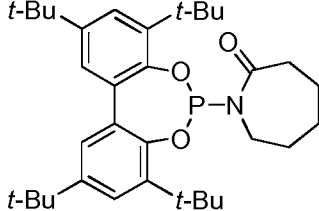
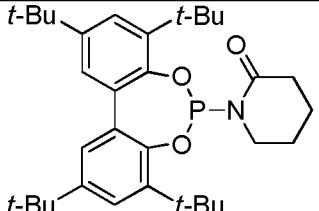
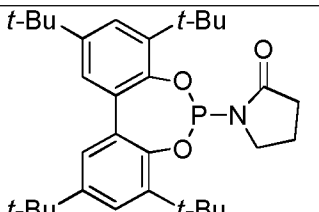
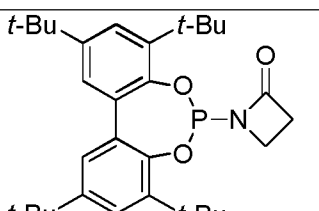
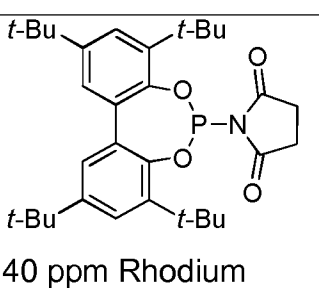
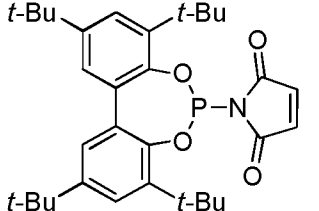
wurde der Autoklav auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Rühren entspannt und mit

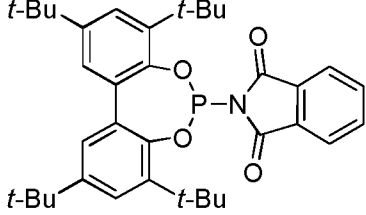
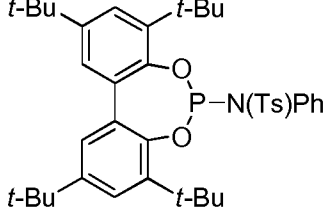
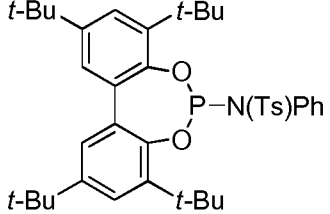
5 Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurde unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert.

Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele sind in der Tabelle 1 zusammengefasst, bei denen sich auch ein Eintrag auf die Verwendung der unter den CAS Registrier-

10 Nummern [93347-72-9], [31570-04-4] bekannten Phosphitliganden – Handelsbezeichnung Alkanox[®] 240 - bezieht.

Tabelle 1. Hydroformylierung von nicht funktionalisieren Olefinen^a

Ligand	Struktur	Substrat	$k_{\text{obs.}}$ [min ⁻¹]	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
(1f)		<i>n</i> -Octene ^b	n.b. ^c	20	24,9
(1g)		<i>n</i> -Octene ^b	n.b. ^c	32	24,0
(1h)		<i>n</i> -Octene ^b	0,106	98	18,6
(1i)		<i>n</i> -Octene ^b	0,1718	96	21,2
(1d)	 40 ppm Rhodium	<i>n</i> -Octene ^b	n.b. ^c	93	19,5
(1e)		<i>n</i> -Octene ^b	0,038	95	21,3

	40 ppm Rhodium				
(1c)	 40 ppm Rhodium	<i>n</i> -Octene ^b	n.b. ^c	89	15,5
Vergleichs- ligand	Alkanox [®] 240 gemäß CAS Reg. Nr. [93347-72-9], [31570-04-4]	<i>n</i> -Octene	0,194	95	20,0
(1a)		2-Penten	n.b. ^c	99	39,3
(1a)		1-Octen	n.b. ^c	96	37,0

^aBedingungen: P / Rh = 5 : 1; CO/H₂ = 1:1, 5,0 MPa; 120 °C; Toluol; ^bbestehend aus: 1-Octen, 3 %; *cis+trans*-2-Octen, 49 %; *cis+trans*-3-Octen, 29%; *cis+trans*-Octen-4, 16 %; gerüstisomere Octene, 3 %; ^c n.b. = nicht bestimmbar.

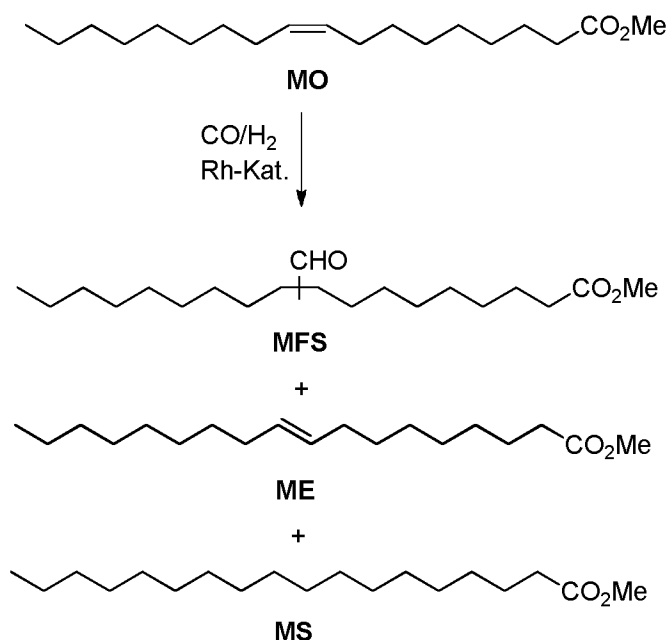
In der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen werden mit den erfindungsgemäß hergestellten Liganden und unter erfindungsgemäß gewählten Bedingungen gleich gute oder sogar bessere Ergebnisse erzielt, als mit vergleichbaren literaturbekannten monodentaten Phosphoramidit- und Phosphitliganden.

Beispiel 13.

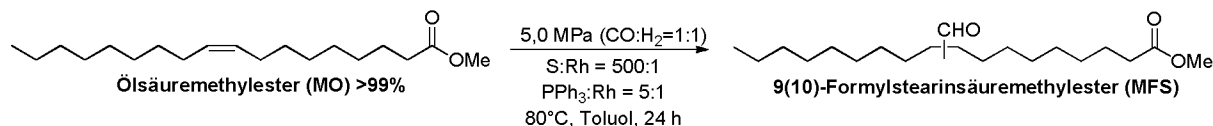
Hydroformylierung von Ölsäuremethylester.

[Rh(acac)(CO)₂] (1,4 mg, 5,43 µmol) wurde unter Argon in ein Schlenkgefäß eingewogen und in Toluol (5 mL) gelöst. 1 mL von dieser Lösung wurde mit Ölsäuremethylester (1,0 mmol, 0,296 g), Ligand (27,5 µmol), Octadecan (0,050 g) und Toluol (9 mL) vermischt und in einen 25-mL Autoklav gefüllt. Der Autoklav wurde dreimal mit Stickstoff (10 bar) und einmal mit Synthesegas (CO:H₂ = 1:1, 1,0 MPa) gespült und dann auf 80°C aufgeheizt. Der Druck wurde auf 2,0 MPa eingestellt. Nach 6 h Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt. Anschließend wurde der Druck bei Raumtemperatur abgelassen und der Autoklav zweimal mit Stickstoff gespült. Danach wurde eine Probe für die GC/MS Analyse entnommen. Von der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel evaporiert und das gelbe Öl per NMR-Spektroskopie analysiert.

Unter Hydroformylierungsbedingungen kann die Reaktion mit Ölsäuremethylester (MO) als Substrat neben dem gewünschten 9/10-Formylsteransäuremethylester (MFS) auch das isomerisierte Olefin (Elaidinsäuremethylester = ME) und das Hydrierprodukt (Stearinsäuremethylester = MS) liefern. In Tabelle 2 sind typische Beispiele zusammengefasst.



Zur Charakterisierung und Kalibrierung des Produktes (MFS) wurde eine isomerisierungsfreie Hydroformylierung mit Triphenylphosphin entsprechend der Methode von Vogl et al., PhD Thesis, Rostock 2009, wie nachfolgend dargestellt, verwendet.

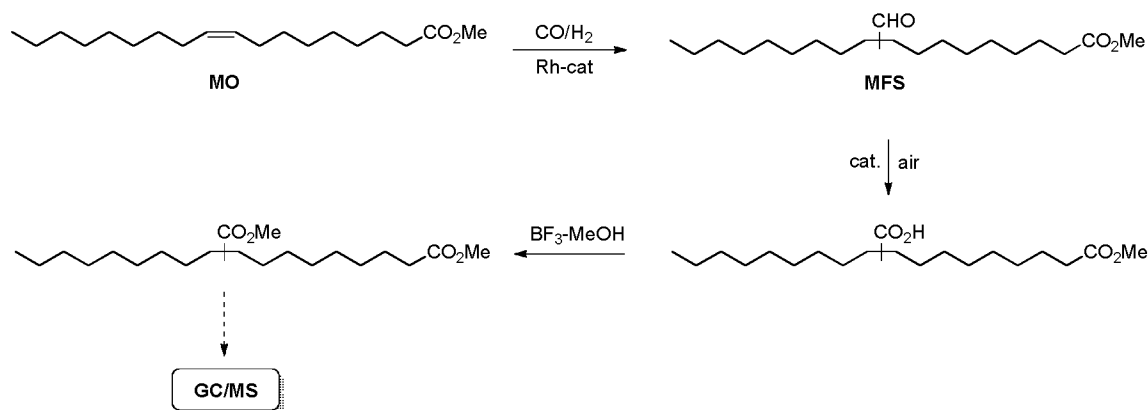


Zur Reinigung der Hydroformylierungsprodukte des Ölsäuremethylesters wurde die Reaktionsmischung in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur destilliert (1.5×10^{-1} mbar/ 180°C). Der reine Formylstearinsäuremethylester wurde für die Kalibrierung verwendet, wobei Octadecan als interner Standard eingesetzt wurde.

- 10 Bei Reinigungsversuchen des Produktes mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan: Ethylacetat) zersetzte sich das Formylprodukt auf der Säule.

Um die genaue Position der Aldehydgruppe zu bestimmen, wurden die Produkte der Hydroformylierung durch GC/MS analysiert. Dass die Aldehyde sehr luftempfindlich sind, ist aus dem Stand der Technik bekannt; Frankel et al. in J. Am. Oil Chem. Soc.

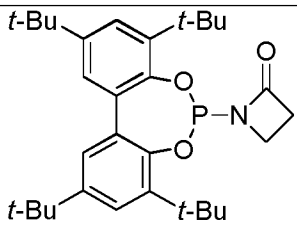
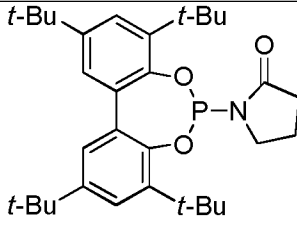
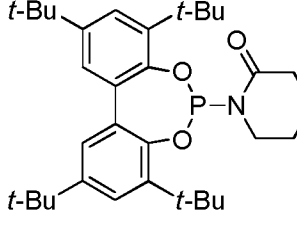
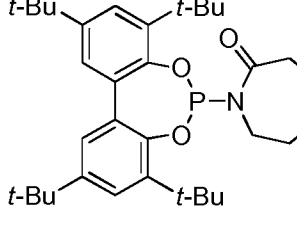
- 15 1969, 46, 133 – 138 und an gleichem Ort 1971, 48, 248 – 253. Die Aldehyde wurden zu den entsprechenden Säuren oxidiert und dann in die Methylester überführt. Letztere wurden dann durch GC/MS analysiert. Das nachfolgende Schema fasst die Schritte zusammen.



- 20 Um die genaue Position der Aldehydgruppe zu bestimmen, wurden die Produkte der Hydroformylierung in die entsprechenden Methylester umgewandelt und mittels GC/MS analysiert. Die verzweigten Formylprodukte, die aus der Hydroformylierung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 bis 17 stammen, sind durch das Fragment

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHC}(\text{O}^+\cdot\text{H})\text{OCH}_3$ und für das lineare Produkt (18-MFS) durch das Fragment $\text{CHC}(\text{O}^+\cdot\text{H})\text{OCH}_3$ charakterisiert.

Tabelle 2. Hydroformylierung von Ölsäuremethylester^a

Ligand	MO [%]	MFS [%] ^b	ME [%]	MS [%]
 (1i)	0,8	92,9	5,8	0,5
 (1h)	8,5	58,1	0,5	32,9
 (1g)	11,3	32,2	56,2	0,3
 (1f)	1,3	89,1	9,3	0,3

^aReaktionsbedingungen: Ligand /Rh = 25/1; Substrat : Rh = 910:1; 2,0 MPa (CO:H₂ = 1:1); 80 °C, Toluol, 6 h; ^benthält immer auch Spuren von 7/8/11/12-Monoformylestern, die jedoch nicht exakt quantitativ nachweisbar sind.

Beispiel 14.

Der Einfluss des Synthesegasdruckes auf die Hydroformylierung mit dem Liganden (1i) ist in Tabelle 3 gezeigt, wobei die anderen Reaktionsparameter aus Beispiel 13 konstant gehalten wurden. Daraus geht hervor, dass mit steigendem Druck der Anteil an gewünschten Hydroformylierungsprodukt zunimmt. Isomerisierung und Hydrierung werden bei 4,0 bzw. 6,0 MPa nicht mehr beobachtet.

Tabelle 3. Variation des Synthesegasdruckes in der Rh-katalysierten Hydroformylierung mit Ligand (1i).

Druck [MPa]	Umsatz [%]	MFS [%]	MO [%]	ME [%]	MS [%]
1,0	99,4	93,2	0,6	6,1	0,2
2,0	99,2	92,9	0,8	5,8	0,5
4,0	>99,5	>99	-	-	-
6,0	>99,5	>99	-	-	-

Beispiel 15.

Der Einfluss der Temperatur auf die Hydroformylierung mit dem Liganden (1i) ist in Tabelle 4 gezeigt, wobei die anderen Reaktionsparameter aus Beispiel 13 konstant gehalten wurden. Daraus geht hervor, dass mit steigender Temperatur der Anteil an unerwünschtem Isomerisierungsprodukt abnimmt.

Tabelle 4. Variation der Temperatur in der Rh-katalysierten Hydroformylierung mit Ligand (1i).

T [°C]	Umsatz [%]	MFS [%]	MO [%]	ME [%]	MS [%]
60	99	89,9	1,0	9,0	0,1
80	99,2	92,9	0,8	5,8	0,5
100	99,9	98,6	0,1	1,0	0,3

120	99,7	95,9	0,3	2,8	1,4
-----	------	------	-----	-----	-----

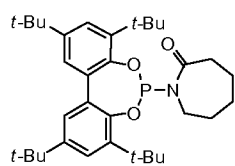
Besonders geeignet sind die neuen Liganden in der regioselektiven Hydroformylierung von ungesättigten Fettsäurederivaten. Bei Anwendung von *Z*-Olefinen wird bei erhöhten Temperaturen und Synthesegasdrücken die unerwünschte Isomerisierung zu den *E*-Olefinen fast vollständig unterdrückt. Der Anteil an Hydrierprodukten ist ebenfalls sehr niedrig.

Beispiel 16.

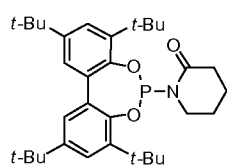
Hydrolyse-Experimente.

Zu einer 0.0175 M Lösung des Phosphoramidits in getrocknetem 1,4-Dioxan wurde 20 Äquivalente destilliertes Wasser gegeben. Diese Probe wurde auf zwei NMR-Rohre verteilt, die zuvor mit einer Flamme im Vakuum getrocknet wurden und die als externen Standard Tri-*n*-octylphosphinoxid in *o*-Xylol-D10 enthielten. Eine Probe wurde zum Vergleich bei Raumtemperatur gelagert, die zweite wurde auf 80-85 °C erhitzt. Die Proben wurden mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie quantitativ vermessen (manuell eingestelltes Lock-Signal bezogen auf CDCl₃, NS = 256, D1 = 5 sec).

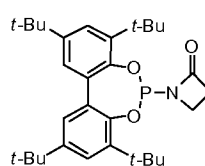
Wie aus der Figur 1 hervorgeht, ist das Phosphoramidit (1i), das sich von einem 4-gliedrigen Lactamring ableitet, um nahezu das 50-fache stabiler als jene Phosphoramidite mit größeren Lactamringen (1f) und (1g).



(1f)



(1g)



(1i)

Hohe Hydrolysestabilität ist neben hoher katalytischer Aktivität ein Hauptkriterium für die Verwendung von Liganden in großtechnischen Hydroformylierungsprozessen.

Wie bereits im Stand der Technik dargestellt und zuvor erläutert - beispielsweise in US 5364950, US 5763677 als auch in *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*,

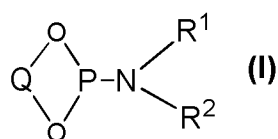
herausgegeben v. D.J. Cole-Hamilton, R.P. Tooze, 2006, NL, Seiten 25-26, sowie in Rhodium-catalyzed Hydroformylation, ed. by P.W.N.M. van Leeuwen et C. Claver, Kluwer Academic Publishers 2006, AA Dordrecht, NL, Seite 206-211 – führen Abbau-
5 verkürzten Standzeiten des großtechnischen Prozesses.

Zusätzlich werden durch ihre Existenz unerwünschte Folgereaktionen der Zielprodukte, den Aldehyden, promoviert, welche die Ausbeute an Zielprodukten und somit die Gesamtwirtschaftlichkeit des großtechnischen Prozesses mindern.

Es wird festgestellt, dass das erfindungsgemäße Phosphoramidit (1i) die Aufgabe der
10 Bereitstellung hydrolysestabiler Liganden in überragender Weise erfüllt.

Patentansprüche

1. Phosphoramidite der Formel (I)



5 wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R¹ ungleich R² ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-,
 , Carboxamid- oder Organosulfonylresten;
 oder R¹ und R² bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen,
 10 Dicarbonsäureimiden.

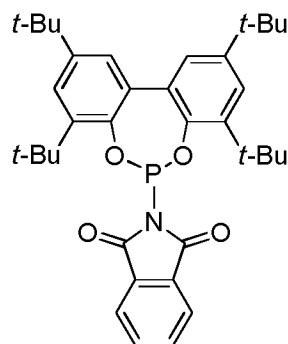
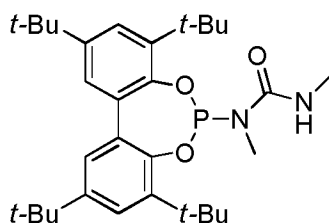
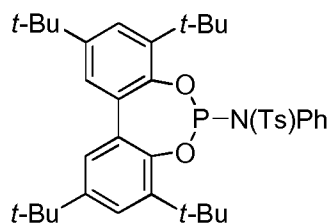
2. Phosphoramidite nach Anspruch 1, wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten.

15 3. Phosphoramidite nach Anspruch 2, wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

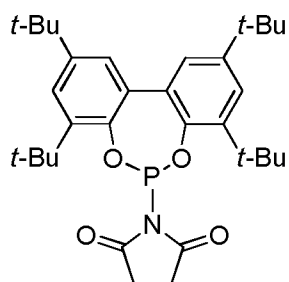
4. Phosphoramidite nach Anspruch 3, wobei R¹ ungleich R² ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C₁ – C₅-Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten.

20

5. Phosphoramidite nach Anspruch 4, wobei die Verbindungen ausgewählt sind unter:

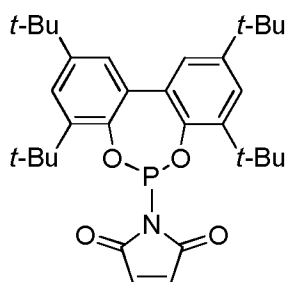


(1a)



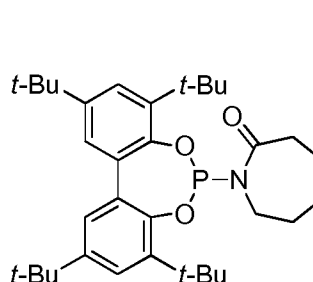
(1d)

(1b)



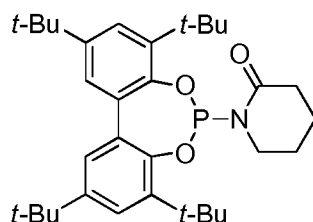
(1e)

(1c)

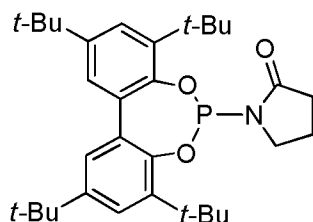


(1f)

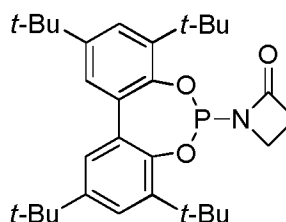
5



(1g)

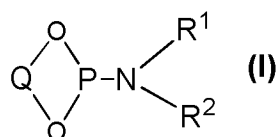


(1h)



(1i)

6. Übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit $\text{Me} =$
 10 Übergangsmetall, wobei L ausgewählt ist unter:



(I)

wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkyl-, Aryl-

15 , Carboxamid- oder Organosulfonylresten;

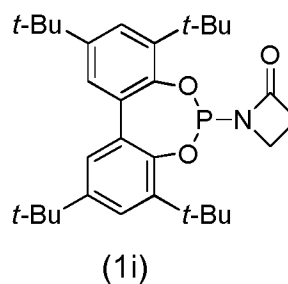
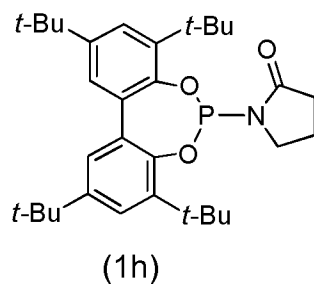
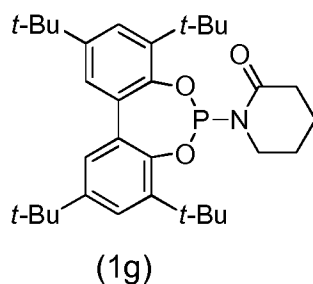
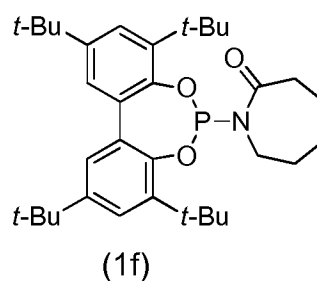
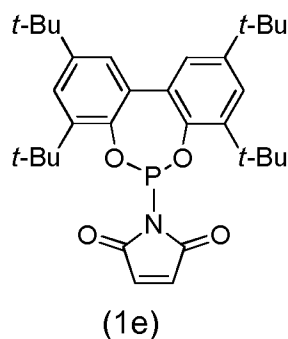
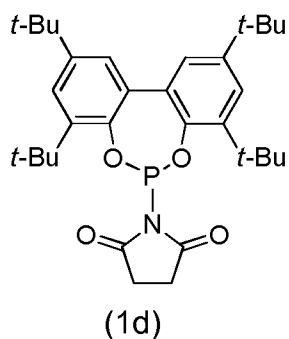
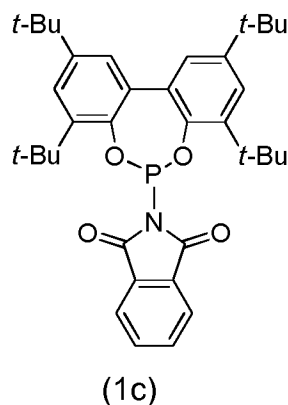
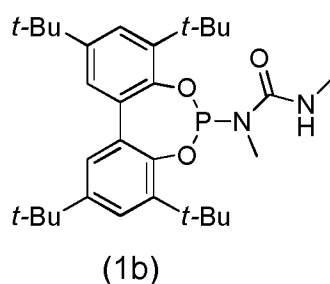
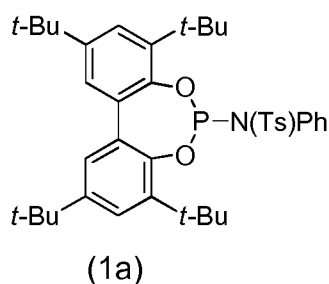
oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur ausgewählt aus Lactamen, Dicarbonsäureimiden..

7. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach Anspruch 6, wobei Q ausgewählt ist
 20 aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten.

8. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach Anspruch 7, wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

9. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach Anspruch 8, wobei R^1 ungleich R^2 ist und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, Aryl-, Carboxamid- oder Tosylresten.

10. Übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $Me(acac)(CO)L$ mit $Me =$ Übergangsmetall nach Anspruch 9, wobei L ausgewählt ist unter:



11. Übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit Me = Übergangsmetall nach Anspruch 10, wobei Me ausgewählt ist aus Rhodium, Iridium, Ruthenium, Cobalt.

5 12. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach den Anspruch 11, wobei das Übergangsmetall Rhodium ist.

13. Katalytisch aktive Zusammensetzungen in der Hydroformylierung enthaltend:

- a) Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach den Ansprüchen 6 – 12;
- 10 b) freie Liganden nach den Ansprüchen 1 – 5;
- c) Lösungsmittel.

14. Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach Anspruch 13 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen.

15

15. Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen unter Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei die ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind unter:

- Kohlenwasserstoffgemischen aus Dampfspaltanlagen;
- 20 - 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.

25

16. Verfahren nach Anspruch 15 wobei in einem ersten Verfahrensschritt Phosphoramidite nach den Ansprüchen 1 – 5 als Liganden in mindestens einer Reaktionszone vorgelegt, mit einer Vorstufe des Übergangsmetalls zu einer übergangsmetallhaltigen Verbindung nach den Ansprüchen 6 – 12 und schließlich nach Zugabe von freien Liganden nach den Ansprüchen 1 – 5 sowie Lösungsmitteln und einem Kohlenmonoxid-
30 sowie Wasserstoff-haltigen Gasgemisch zu einer katalytisch aktiven Zusammensetzung

gemäß Anspruch 13 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,
5 Hochsieder, Liganden, Abbauprodukte der katalytisch aktiven Zusammensetzung.

17. Mehrphasiges Reaktionsgemisch, enthaltend:
- ungesättigte Verbindungen,
 - ein Gasgemisch, welches Kohlenmonoxid, Wasserstoff aufweist;
 - 10 - Aldehyde,
 - katalytisch aktive Zusammensetzungen nach Anspruch 13.