

Phosphoramiditderivate in der Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen

Die Hydroformylierung ist eine der mengenmäßig bedeutendsten homogenen Katalysen im industriellen Maßstab. Die damit erzeugten Aldehyde sind wichtige Zwischen- bzw.
5 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 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).

15

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.

20 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.
25 P / Rh-Verhältnis von 10 : 1 wurde eine hohe Isomerisierungsaktivität und die Bildung interner Olefine festgestellt, die nicht hydroformyliert werden. 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
30 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,

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).

5 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-
10 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.

15

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.
20 Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 699-708), stellt aber gleichzeitig ihre Eignung als langzeitstabile Liganden für die Katalyse besonders in Frage.

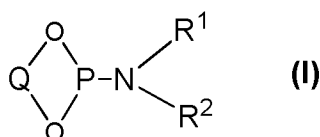
Zur Stabilisierung von hydrolysegefährdeten Phosphorverbindungen kann die Verwendung geeigneter P-Substituenten beitragen. Die einzige, bisherbeschriebene Methode
25 im Rahmen von Phosphoramiditliganden ist die Verwendung von N-Pyrrolylresten am Phosphor (WO 02/083695). Substituenten am Heterocyclus,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

30 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.

- 5 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
10 sowie eine hohe n/i-Selektivität in der Hydroformylierung erzielt werden.

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



15

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Phosphoramidite der Formel (I), wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht; wobei R¹ ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

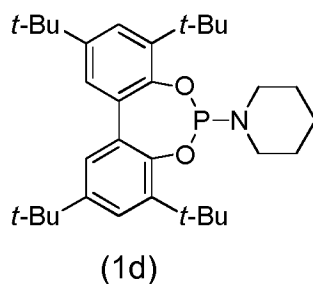
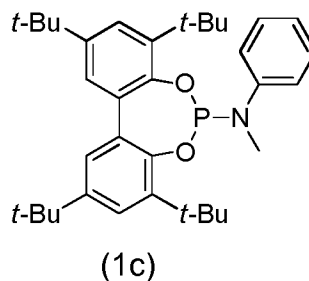
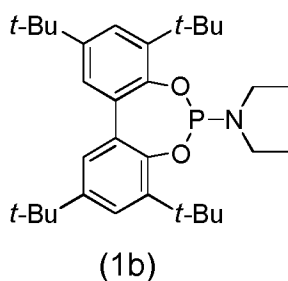
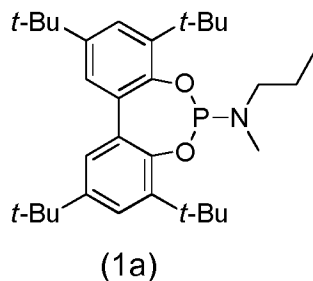
- 20 wobei R² ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R¹ und R² nicht i-Propylreste sind, oder R¹ und R² bilden mit N eine heterocyclische Struktur.

In einer besonderen Ausführungsform ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten, insbesondere
25 substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

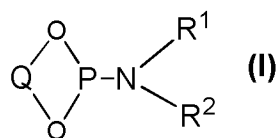
- In einer Variante dieser Ausführungsform ist R¹ ausgewählt aus C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste; R² ist ausgewählt aus C₁–C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R¹ und R²
30 nicht i-Propylreste sind, oder R¹ und R² bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

In einer weiteren Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus C_1 – C_5 -Alkyl-, C_4 - C_6 -Cycloalkyl- oder Phenylresten; R^2 ist ausgewählt aus C_1 – C_5 -Alkyl-, C_4 - C_6 -Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt unter:



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 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 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

20 wobei R^2 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur.

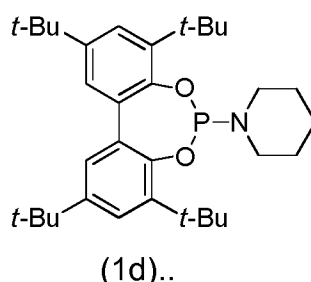
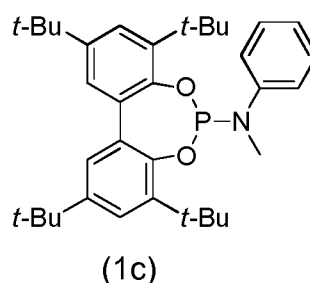
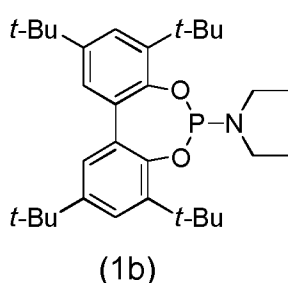
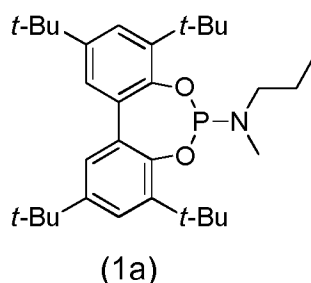
In einer besonderen Ausführungsform ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten, insbesondere substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten. In einer Variante dieser Ausfüh-

rungsform ist R^1 ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste; R^2 ist ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 sind nicht i-Propylreste, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

- 5 In einer weiteren Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, $C_4 - C_6$ -Cycloalkyl- oder Phenylresten; R^2 ist ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, $C_4 - C_6$ -Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Verbindungen der Formel (I)

10 ausgewählt unter:



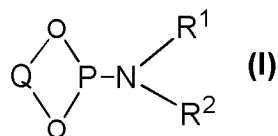
- 15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist hierbei das Übergangsmetall Me ausgewählt aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, insbesondere bevorzugt ist Me = Rhodium.

Das Übergangsmetall wird als Vorstufe in Form seiner Salze, wie beispielsweise den Halogeniden, Carboxylaten - z.B. Acetaten - oder kommerziell erhältlicher Komplexver-

- 20 bindungen, 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 Kohlenmonoxid-
- 25 haltigen Gasgemisches erfolgen kann.

Mit ein 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, wobei L ausgewählt ist unter:

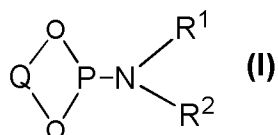


wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest steht;

wobei R^1 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

wobei R^2 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 sind nicht i-Propylreste, oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur.

b) freie Liganden der Formel (I):



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

wobei R^1 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

wobei R^2 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur.

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.

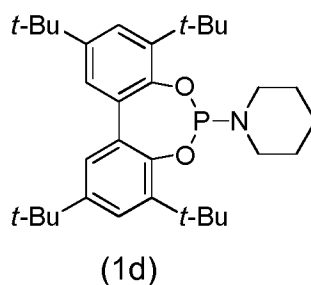
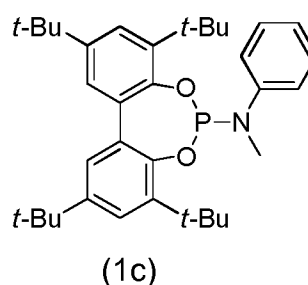
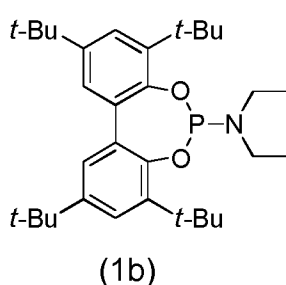
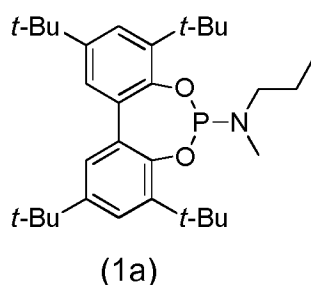
Allgemein werden unter Hochsiedern jene Stoffe oder auch Stoffgemische verstanden, die bei einer höheren Temperatur als das Primärprodukt Aldehyde sieden und höhere Molmassen als das Primärprodukt Aldehyde aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform der in der Hydroformylierung katalytisch aktiven Zusammensetzungen ist das Strukturelement Q – sowohl in den Übergangsmetallhaltigen Verbindungen als auch in den freien Liganden – ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten, insbesondere substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

In einer Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste; R^2 ist ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 sind nicht i-Propylreste, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

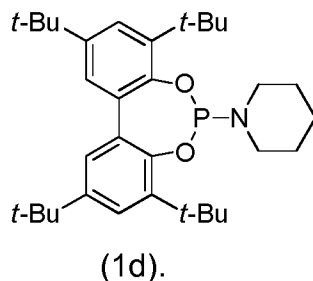
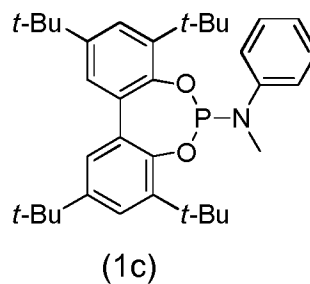
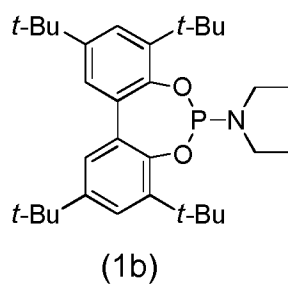
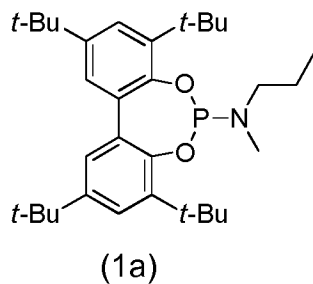
In einer weiteren Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, $C_4 - C_6$ -Cycloalkyl- oder Phenylresten; R^2 ist ausgewählt aus $C_1 - C_5$ -Alkyl-, $C_4 - C_6$ -Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

In einer besonderen Ausführungsform sind die Übergangsmetallhaltigen Verbindungen der Formel $Me(acac)(CO)L$ mit Me = Übergangsmetall, wobei L ausgewählt ist unter:



;

die freien Liganden sind ausgewählt unter:



5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist hierbei das Übergangsmetall Me ausgewählt aus Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, insbesondere bevorzugt ist Me = Rhodium.

10 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 Verwendung besagter katalytisch aktiver Zusammensetzung, wobei die ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind unter:

15

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

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

25

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.
- 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.

In einer Variante des Verfahrens ist die ungesättigte Verbindung 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.

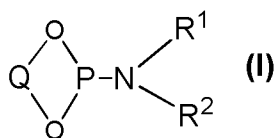
In einer Variante des Verfahrens weist das Gemisch ungesättigte Verbindungen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen auf.

In einer Variante des Verfahrens weist das Gemisch ungesättigte Verbindungen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen auf.

In einer weiteren Variante des Verfahrens weist das Gemisch mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf. In einer besonderen Ausführungsform umfasst das Gemisch Butadiene.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als olefinhaltige Gemische n-Octene, 1-Octen sowie C₈-haltige Olefingemische hydroformyliert.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in einem ersten Verfahrensschritt Phosphoramidite der Formeln (I):



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

wobei R¹ ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

wobei R² ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder

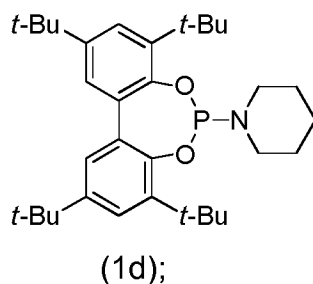
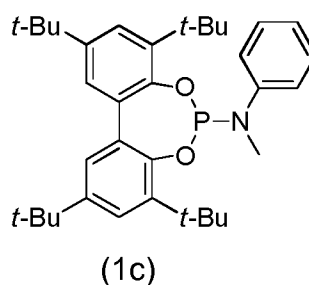
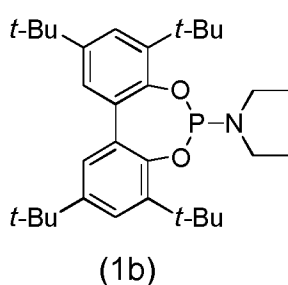
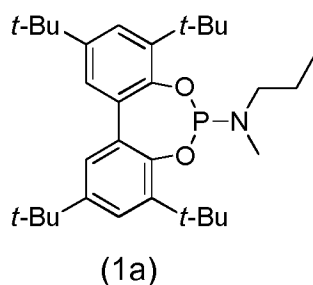
Arylreste, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur;

in einer besonderen Ausführungsform ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten, insbesondere substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

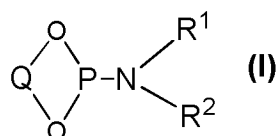
in einer Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste; R^2 ist ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 sind nicht i-Propylreste, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur;

in einer weiteren Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkyl-, C_4 - C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylresten; R^2 ist ausgewählt aus C_1 - C_5 -Alkyl-, C_4 - C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur;

insbesondere der Formeln:



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



wobei Q für einen zweibindigen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest

steht;

wobei R^1 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

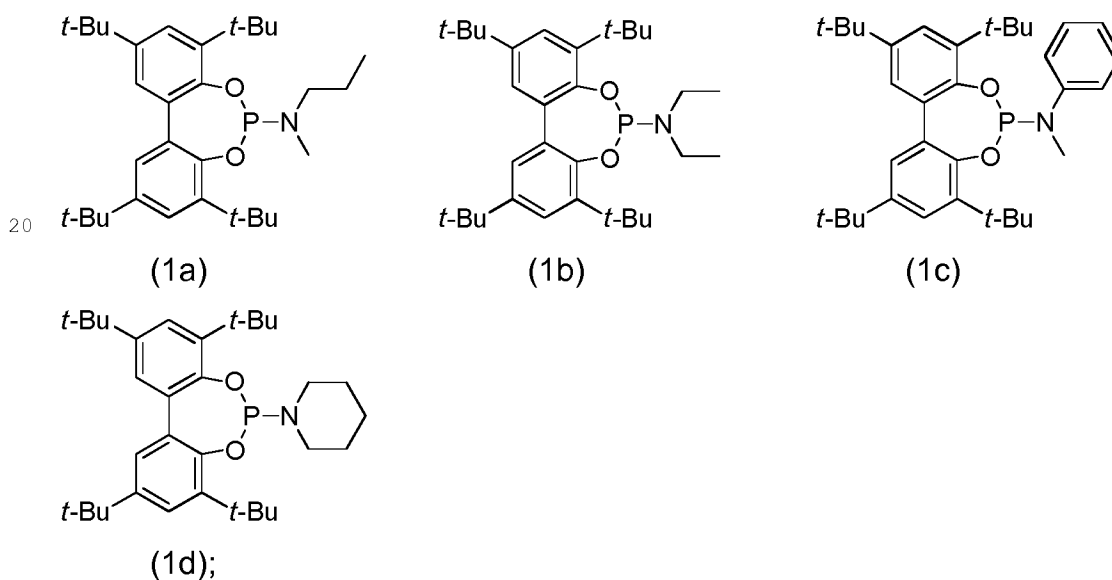
wobei R^2 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur;

in einer besonderen Ausführungsform ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten, insbesondere substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

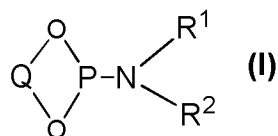
in einer Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus C_1 - – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste; R^2 ist ausgewählt aus C_1 - – C_5 -Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 sind nicht i-Propylreste, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur;

in einer weiteren Variante dieser Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus C_1 - – C_5 -Alkyl-, C_4 - C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylresten; R^2 ist ausgewählt aus C_1 - – C_5 -Alkyl-, C_4 - C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur;

insbesondere der Formeln:



und schließlich nach Zugabe von freien Liganden nach der Formeln (I):



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

5 wobei R¹ ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

wobei R² ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R¹ und R² nicht i-Propylreste sind, oder R¹ und R² bilden mit N eine heterocyclische Struktur;

10 in einer besonderen Ausführungsform ist Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- oder ortho-Phenylresten, insbesondere substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten;

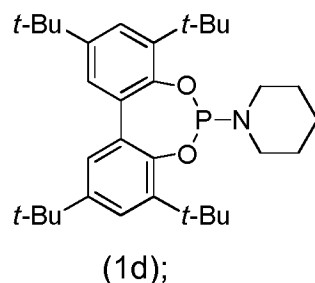
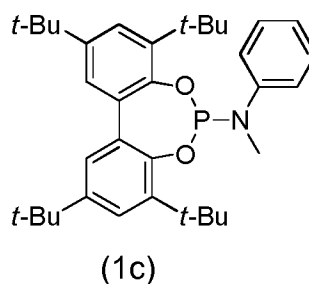
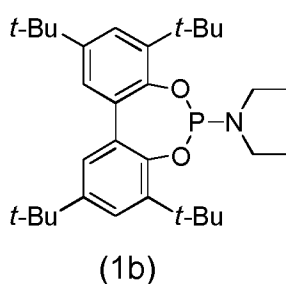
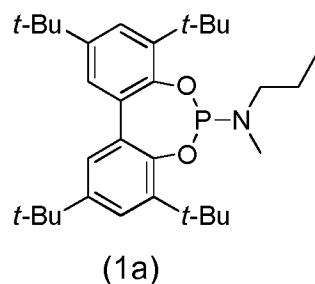
in einer Variante dieser Ausführungsform ist R¹ ausgewählt aus C₁- – C₅-Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste; R² ist ausgewählt aus C₁- – C₅-

15 Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R¹ und R² sind nicht i-Propylreste, oder R¹ und R² bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur;

in einer weiteren Variante dieser Ausführungsform ist R¹ ausgewählt aus C₁- C₅-Alkyl-, C₄-C₆- Cycloalkyl- oder Phenylresten; R² ist ausgewählt aus C₁- C₅-Alkyl-, C₄-C₆-

20 Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R¹ und R² nicht i-Propylreste sind, oder R¹ und R² bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur;

insbesondere der Formeln:



5

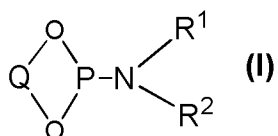
sowie Lösungsmitteln und einem Kohlenmonoxid- sowie Wasserstoffhaltigen Gasgemisch zu einer katalytisch aktiven Zusammensetzung in der Hydroformylierung umgesetzt werden;

- 10 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, Abbauprodukte der katalytisch aktiven Zusammensetzung. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die
- 15 Zugabe der ungesättigten Verbindungen zusammen mit der der Vorstufe des Übergangsmetalls und der Liganden; dies vorzugsweise, wenn die ungesättigten Verbindungen bei Raumtemperatur und Normaldruck entsprechend 1013 hPa in einem flüssigen Aggregatzustand vorliegen.

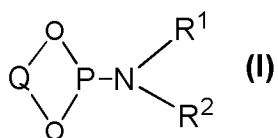
- Unter Abbauprodukten werden im Rahmen dieser Erfindung Stoffe aufgefasst, die aus
- 20 der Zersetzung der in der Hydroformylierung katalytisch aktiven Zusammensetzung stammen. Sie werden beispielsweise in US 5364950, US 5763677 als auch in *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*“, herausgegeben 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,
- 25 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 $\text{Me} =$
- 5 Übergangsmetall, wobei L ausgewählt ist unter:

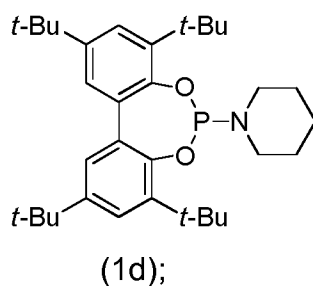
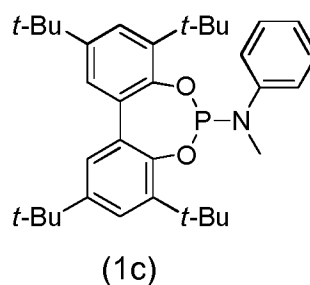
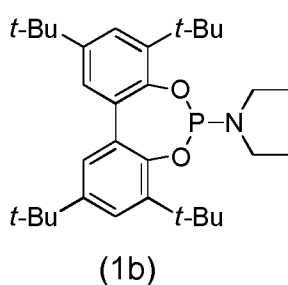
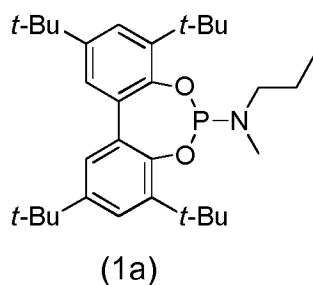


- b) freie Liganden der Formeln (I):



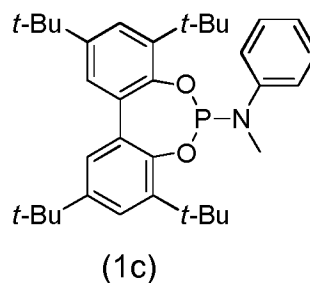
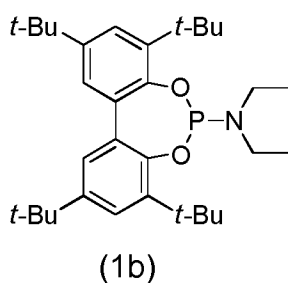
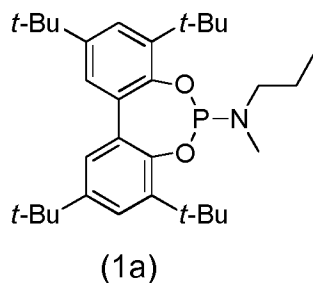
- c) Lösungsmittel.

- 10 In einer besonderen Ausführungsformen weist das mehrphasige Reaktionsgemisch die übergangsmetallhaltigen Verbindungen der Formel $\text{Me}(\text{acac})(\text{CO})\text{L}$ mit $\text{Me} =$ Übergangsmetall auf, wobei L ausgewählt ist unter:

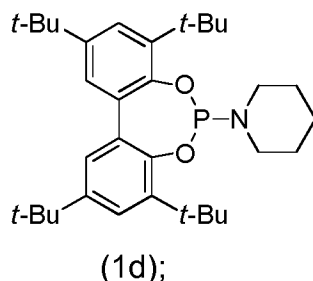


15

wobei die freien Liganden ausgewählt sind unter:



20



wobei das Übergangsmetall Me ausgewählt ist unter Ruthenium, Cobalt, Rhodium, Iridium, insbesondere Rhodium:

5 wobei die ungesättigten Verbindungen ausgewählt sind unter:

- 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;

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

Beispiele

20 Allgemeine Arbeitsvorschriften

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).

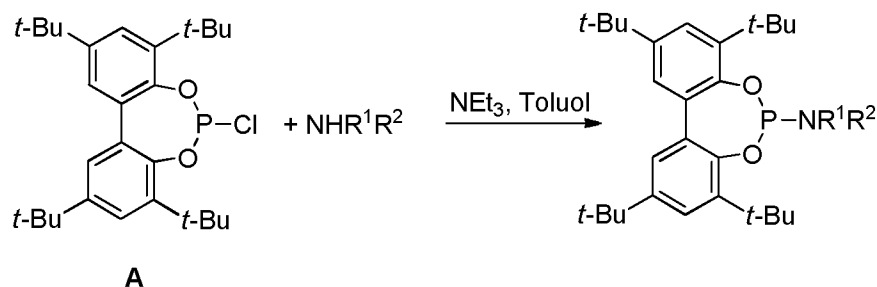
Phosphortrichlorid (Aldrich) wurde vor dem Einsatz unter Argon destilliert. Alle präparativen Arbeiten erfolgten in ausgeheizten Gefäßen. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Chemische Verschiebungen werden in ppm angegeben. Die Referenzierung der ^{31}P -NMR-Signale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

$BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048$. (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).

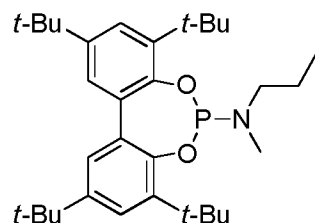
- 5 Die Aufnahme von Kernresonanzspektren erfolgte an Bruker Avance 300 bzw. Bruker Avance 400, die gaschromatografische Analyse an Agilent GC 7890A, die Elementaranalyse an Leco TruSpec CHNS und Varian ICP-OES 715, und die ESI-TOF Massenspektrometrie an Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP und Agilent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

Beispiel 1.

Allgemeine Synthesevorschrift.



- 5 Zu einer gerührten Lösung des Chlorophosphits **A** (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*-methylpropylamin**(1a)**

- Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 89%; weißer Feststoff. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0,76 (br. s, 3H), 1,27 (s, 18H), 1,39-1,41 (2xüberlappende Signale, 18H+2H), 2,28 (br. s, 3H), 2,91 (br. s, 2H), 7,09 (d, 2H, J = 2,5 Hz), 7,32 (d, 2H, J = 2.5 Hz). ³¹P NMR (121 MHz, CDCl₃): δ 147,8 (br. s). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 11,1 (s, CH₃CH₂), 21,0 (d, ³J = 3,7 Hz, CH₃CH₂), 30,9 (d, J = 2,8
- 20
- 25

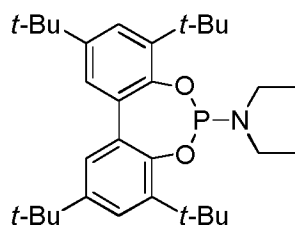
Hz, $(\underline{\text{CH}_3})_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\underline{\text{CH}_3})_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 35,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 51,2 (br, s, NCH_2), 123,9 (s, CH_{Ar}), 126,2 (s, CH_{Ar}), 132,7 (d, $J = 3,6$ Hz, C_{Ar}), 139,7 (s, C_{Ar}), 145,6 (s, C_{Ar}), 147,8 (d, $J = 5,4$ Hz, C_{Ar}). MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 511 (10), 439 (39), 72 (9), 57 (100). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet: m/z ($\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$, $(\text{M}+\text{H})^+$) 512,36519; gefunden 512,36557; Berechnet m/z ($\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_1\text{Na}_1\text{O}_2\text{P}_1$, $(\text{M}+\text{Na})^+$) 534,34714; gefunden 534,34778. Anal. berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$: C, 75,11; H, 9,85; N, 2,74; P, 6,05. Gefunden: C, 74,64; H, 10,19; N, 2,40; P, 5,95.

Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 98%; weißer Feststoff; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0.72 (t, 3H, $J = 7,4$ Hz), 1.26 (s, 18H),

10 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, $(\underline{\text{CH}_3})_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\underline{\text{CH}_3})_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 35,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 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.

20 Beispiel 3.

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



(1b)

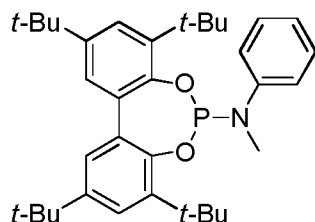
Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 51% ;

25 weißer Feststoff (Umkristallisiert aus CH_3CN /Toluol (10/1)); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 0,94 (br, s, 6H), 1,27 (s, 18H), 1,40 (s, 18H), 2,90 (br, s, 4H), 7,08 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,32 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 148,4 (s). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 15,6 (br, s, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$), 31,0 (d, $J = 2,8$ Hz, $(\underline{\text{CH}_3})_3\text{C}$), 31,6 (s, $(\underline{\text{CH}_3})_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 35,4 (s, $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 40,7 (br, s, $\text{CH}_3\underline{\text{CH}_2}$), 123,9 (s, CH_{Ar}), 126,3 (s, CH_{Ar}), 132,5 (d, $J = 3,6$ Hz, C_{Ar}), 139,7 (d, $J = 1,3$ Hz, C_{Ar}), 145,4 (s, C_{Ar}), 147,8 (d, $J = 5,4$ Hz, C_{Ar}).

HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet m/z ($C_{32}H_{51}N_1O_2P_1$, $(M+H)^+$) 512,36519; gefunden 512,36531; Berechnet m/z ($C_{32}H_{50}N_1Na_1O_2P_1$, $(M+Na)^+$) 534,34714; gefunden 534,34781. MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 511 (62), 496 (35), 439 (100), 72 (28), 57 (39).

5 Beispiel 4.

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

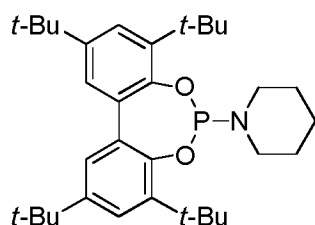


(1c)

- Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 34%; weißer Feststoff (nach 2maligem Umkristallisieren aus CH_3CN /Toluol (3/2)); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1,29 (s, 18H), 1,36 (s, 18H), 2,71 (s, 3H), 6,90 (t, 1H, $J = 7,2$ Hz), 7,12 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,14-7,28 (m, 4H), 7,33 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, $CDCl_3$): δ 139,3 (br, s). ^{13}C NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ 30,9 (d, $J = 2,9$ Hz, $(CH_3)_3C$), 31,6 (s, $(CH_3)_3C$), 33,1 (br, s, NCH_3), 34,6 (s, $(CH_3)_3C$), 35,5 (s, $(CH_3)_3C$), 119,6 (d, $J = 16,5$ Hz, CH_{Ar}), 122,0 (s, CH_{Ar}), 124,2 (s, CH_{Ar}), 126,5 (s, CH_{Ar}), 128,9 (s, CH_{Ar}), 132,4 (d, $J = 3,7$ Hz, C_{Ar}), 139,9 (d, $J = 1,5$ Hz, C_{Ar}), 146,1 (s, C_{Ar}), 146,7 (s, C_{Ar}), 147,5 (d, $J = 5,5$ Hz, C_{Ar}). MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 545 (30), 439 (100), 57 (30). Anal. berechnet für $C_{35}H_{48}N_1O_2P_1$: C, 77,03; H, 8,87; N, 2,57; P, 5,68. Gefunden: C, 76,74; H, 9,05; N, 2,26; P, 5,76.

Beispiel 5.

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



(1d)

Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Beispiel 1 hergestellt. Ausbeute: 92%; weißer Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,27 (s, 18H), 1,40 (s, 18H), 1,20-1,53 (m, 6H), 2,86 (br, s, 4H), 7,08 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz), 7,32 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 144,4 (s). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 25,0 (s, CH_2), 27,4 (br, s, CH_2), 31,0 (d, $J = 2,7$ 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, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 45,8 (br, s, CH_2), 124,0 (s, CH_{Ar}), 126,2 (s, CH_{Ar}), 132,7 (d, $J = 3,4$ Hz, C_{Ar}), 139,8 (d, $J = 1,5$ Hz, C_{Ar}), 145,5 (s, C_{Ar}), 147,5 (d, $J = 5,4$ Hz, C_{Ar}). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet m/z ($\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$, $(\text{M}+\text{H})^+$) 524,36519; gefunden 524,36557. MS (EI, 70 eV): m/z (I, %): 523 (28), 439 (12), 84 (6), 57 (12), 45 (100). Anal. Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{N}_1\text{O}_2\text{P}_1$: C, 75,68; H, 9,62; N, 2,67; P, 5,91. Gefunden: C, 75,85; H, 9,58; N, 2,78; P, 6,12.

Beispiel 6.

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 7. [Rh-haltige Komplexverbindung mit Ligand (1d)]

Die Verbindung wurde analog der im Beispiel 6 aufgeführten Vorschrift synthetisiert. Ausbeute: 96%; hellgrünes Pulver. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1,26-1,36 (m, überlappende Signale, 3H), 1,27 (s, 18H), 1,36-1,44 (m, überlappende Signale, 3H), 1,48 (s, 18H), 1,89 (s, 3H), 1,98 (s, 3H), 3,16 (br, s, 4H), 5,40 (s, 1H), 7,08 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz), 7,37 (d, 2H, $J = 2,4$ Hz). ^{31}P NMR (121 MHz, CDCl_3): δ 142,39 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 276,7$ Hz). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 24,8 (s, CH_2), 26,4 (d, $J = 3,2$ Hz, CH_2), 27,1 (s, $\text{CH}_{3\text{acac}}$), 27,5 (d, $J = 7,9$ Hz, $\text{CH}_{3\text{acac}}$), 31,4 - 31,5 (2x überlappende Singulets, $2 \times (\text{CH}_3)_3\text{C}$), 34,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 35,6 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 47,7 (s, CH_2), 100,6 (d, $J = 2,1$ Hz, CH_{acac}), 124,6 (s, CH_{Ar}), 126,7 (s, CH_{Ar}), 131,6 (d, $J = 2,4$ Hz, C_{Ar}), 140,2 (d, $J = 3,8$ Hz, C_{Ar}), 146,6 (s, C_{Ar}), 146,7 (s, C_{Ar}), 185,3 (s, $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{acac}}$), 187,4 (s, $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{acac}}$). HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet m/z ($\text{C}_{39}\text{H}_{57}\text{N}_1\text{Na}_1\text{O}_5\text{P}_1\text{Rh}_1$, $(\text{M}+\text{Na})^+$) 776,29216; gefunden 776,29243. MS

(EI, 70 eV): m/z (I, %): 753 (19), 725 (100), 439 (13), 84 (23), 57 (33). IR (CaF₂-Küvette 0,1mm, 0,1 M Lösung in Toluol): 2005 cm⁻¹ (CO Bande).

5 Beispiel 8.

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wurde 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 [(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 Olefinen nach Erreichen der Reaktionstemperatur über eine druckfeste Pipette eingefüllt. In weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zu hydroformylierenden, ungesättigten Verbindungen vor der Zugabe des Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-haltigen Gasgemisches in die Reaktionszone eingebracht. 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 Aldehyde, während der Reaktion in-situ entstehen.

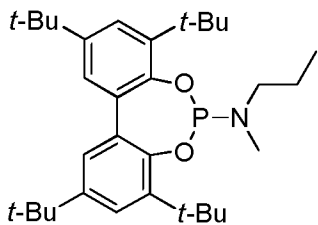
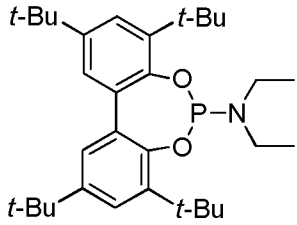
Die Reaktion wurde bei konstantem Druck geführt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Rühren entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurde unmittelbar nach Abschalten des Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch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

Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst, bei denen sich auch ein Eintrag auf die Verwendung der unter den CAS Regist-

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

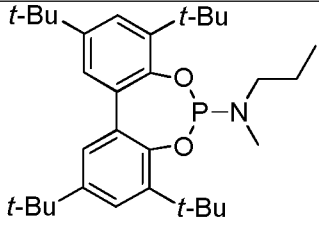
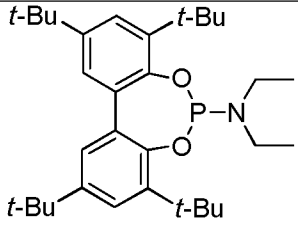
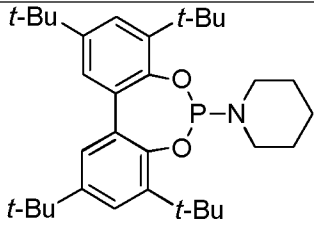
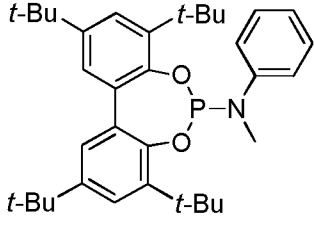
5 Beispiel 9.

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Octen^a

Ligand	Ausbeute Aldehyde [%]	<i>n</i> -Nonanal [%]	TOF _{40 min} [h ⁻¹]
(1a) 	98	55,5	8020
(1b) 	97	55,0	7940

^aBedingungen: [Rh] = 0,01728 mmol; 40 ppm Rh; P/Rh = 5 : 1, 50 bar CO/H₂, [1-Octen] = ca. 94 mmol; Toluol, 100 °C; 40 min.

Tabelle 2. Hydroformylierung eines Gemisches von n-Octenen^{a,b}

Ligand	Struktur	$k_{\text{obs.}}[\text{min}^{-1}]$	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
(1a)		0,199	99	17,5
(1b)		0,347	97	18,0
(1d)		0,198	98	16,0
(1c)		0,099	96	23,8
Vergleichs- ligand	Alkanox [®] 240 gemäß CAS Reg. Nr. [93347-72-9], [31570-04-4]	0,194	95	20,0

^aBedingungen siehe Tabelle 1;

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

Die relativen Aktivitäten werden durch das Verhältnis von k 1.Ordnung zu k_0 , d.h. dem
5 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 Hydroformylierungsreihen der Tabellen 1 und 2 offenbaren, dass die erfindungsgemäßen Phosphoramidite (1a) bis (1d) mindestens vergleichbare Resultate hinsichtlich der katalytischen Wirksamkeit – gemessen als $k_{\text{obs.}} [\text{min}^{-1}]$ – sowie der Ausbeute und der n -Selektivität zum Vergleichsliganden Alkanox[®] 240 gemäß CAS Reg. Nr. [93347-72-9], [31570-04-4] aufweisen, teilweise in diesen Einzelmerkmalen dem Vergleichsliganden sogar überlegen sind.
15

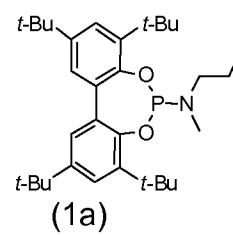
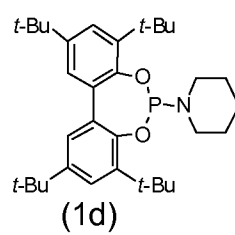
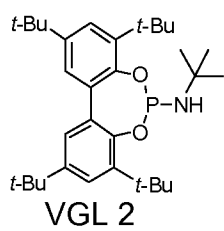
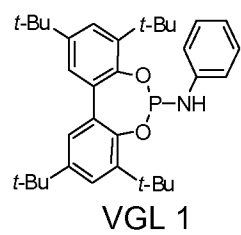
Beispiel 10.

Hydrolyse-Experimente.

Zu einer 0,0175 M Lösung des Phosphoramidits in getrocknetem 1,4-Dioxan wurden 20
20 Äquivalente destilliertes Wasser gegeben. Diese Probe wurde auf zwei NMR-Röhrchen 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. Wenn die Verbindung bei dieser Temperatur über längere Zeit stabil war, wurde die Tempera-
25 tur auf 100 °C erhöht. Die Proben wurden mittels ³¹P-NMR quantitativ vermessen (manuell eingestelltes Lock-Signal bezogen auf CDCl₃, NS = 256, D1 = 5 sec).

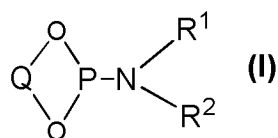
Wie aus der Abbildung 1 hervorgeht, sind die beiden Phosphoramidite der Formeln (1a) und (1d), die sich von einem sekundären, sterisch wenig beanspruchten Amin ableiten,
30 um ein Vielfaches stabiler als jene Phosphoramidite, die sich von einem primären Amin ableiten (VGL 1 und VGL 2 jeweils = Vergleichsligand).

Die erfindungsgemäßen Liganden (1a) und (1d) erfüllen somit die gestellte Aufgabe aufgrund ihrer besonderen Hydrolysestabilität, wie oben bereits ausgeführt.



Patentansprüche

1. Phosphoramidite, der Formeln (I)



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

wobei R¹ ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

wobei R² ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R¹ und R² nicht i-Propylreste sind, oder R¹ und R² bilden mit N eine heterocyclische Struktur.

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

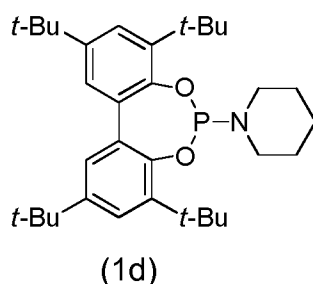
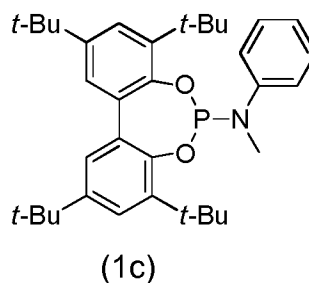
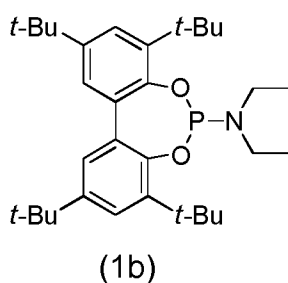
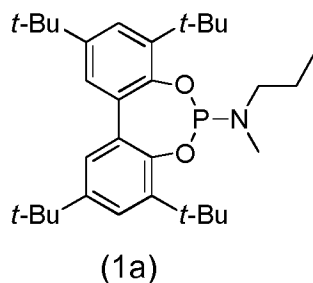
3. Phosphoramidite nach Anspruch 2, wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

4. Phosphoramidite nach Anspruch 3, wobei R¹ ausgewählt ist aus C₁- - C₅- Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

R² ausgewählt ist aus C₁- - C₅- Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R¹ und R² nicht i-Propylreste sind, oder R¹ und R² bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

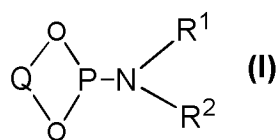
5. Phosphoramidite nach Anspruch 4, wobei R¹ ausgewählt aus C₁- - C₅-Alkyl-, C₄- - C₆- Cycloalkyl- oder Phenylresten; R² ist ausgewählt aus C₁- - C₅-Alkyl-, C₄- - C₆- Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R¹ und R² nicht i-Propylreste sind, oder R¹ und R² bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

6. Phosphoramidite nach Anspruch 5, wobei die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind unter:



5

7. 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;

10

wobei R^1 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

R^2 ausgewählt ist aus Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden mit N eine heterocyclische Struktur.

15

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

20

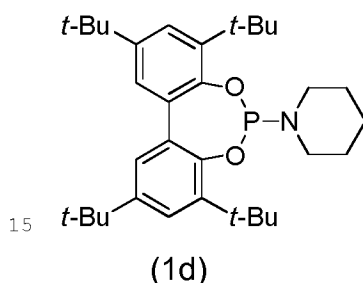
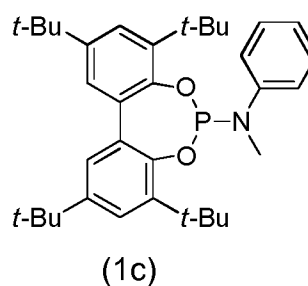
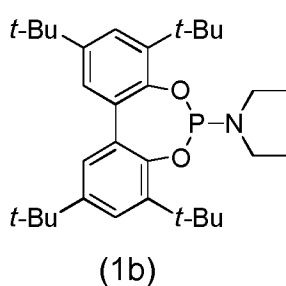
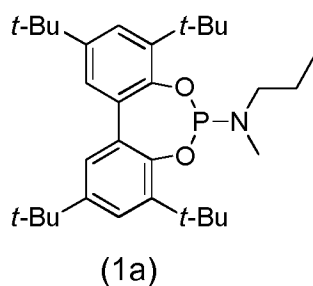
9. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach Anspruch 8, wobei Q ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenylresten.

10. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach Anspruch 9, wobei R^1 ausgewählt ist aus C_1 - - C_5 - Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste;

25

R^2 ausgewählt ist aus C_1 - - C_5 - Alkyl-, substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl- oder Arylreste, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.

- 5 11. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach Anspruch 10, wobei R^1 ausgewählt aus C_1 - - C_5 -Alkyl-, C_4 - - C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylresten; R^2 ist ausgewählt aus C_1 - - C_5 -Alkyl-, C_4 - - C_6 - Cycloalkyl- oder Phenylresten, aber R^1 und R^2 nicht i-Propylreste sind, oder R^1 und R^2 bilden über Alkylengruppen mit N eine heterocyclische Struktur.
- 10 12. Übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $Me(acac)(CO)L$ mit Me = Übergangsmetall nach Anspruch 11, wobei L ausgewählt ist unter:



13. Übergangsmetallhaltige Verbindungen der Formel $Me(acac)(CO)L$ mit Me =
 20 Übergangsmetall nach Anspruch 12, wobei Me ausgewählt ist aus Rhodium, Iridium, Ruthenium, Cobalt.

14. Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach den Anspruch 13, wobei das Übergangsmetall Rhodium ist.

25

15. Katalytisch aktive Zusammensetzungen in der Hydroformylierung enthaltend:
 a) Übergangsmetallhaltige Verbindungen nach den Ansprüchen 7 – 14;

- b) freie Liganden nach den Ansprüchen 1 – 6;
- c) Lösungsmittel.

16. Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach Anspruch 15 in
5 einem Verfahren zur Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen.

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

- 10 - 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.

18. Verfahren nach Anspruch 17 wobei in einem ersten Verfahrensschritt Phosphoramidite nach den Ansprüchen 1 – 6 als Liganden in mindestens einer Reaktionszone vorgelegt, mit einer Vorstufe des Übergangsmetalls zu einer übergangsmetallhaltigen Verbindung nach den Ansprüchen 7 – 14 und schließlich nach Zugabe von freien Liganden nach den Ansprüchen 1 – 6 sowie Lösungsmitteln und einem Kohlenmonoxid-
20 sowie Wasserstoff-haltigen Gasgemisch zu einer katalytisch aktiven Zusammensetzung gemäß Anspruch 15 umgesetzt werden;

in einem Folgeschritt werden unter den Reaktionsbedingungen die ungesättigten Verbindungen zugesetzt unter Bildung eines mehrphasigen Reaktionsgemischs;

25 nach Reaktionsende wird das Reaktionsgemisch aufgetrennt in Aldehyde, Alkohole, Hochsieder, Liganden, Abbauprodukte der katalytisch aktiven Zusammensetzung.

19. Mehrphasiges Reaktionsgemisch, enthaltend:

- ungesättigte Verbindungen,
- 30 - ein Gasgemisch, welches Kohlenmonoxid, Wasserstoff aufweist;
- Aldehyde,
- katalytisch aktive Zusammensetzungen nach Anspruch 15.