

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 190**

51 Int. Cl.:

C07F 9/6574 (2006.01)

C07F 9/145 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2015** **E 15166015 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016** **EP 2947089**

54 Título: **Nuevos ligandos monofosfito con un grupo carbonato**

30 Prioridad:

20.05.2014 DE 102014209534

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.03.2017

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

DYBALLA, KATRIN MARIE y
FRANKE, ROBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 604 190 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nuevos ligandos monofosfito con un grupo carbonato

La invención se refiere a nuevos ligandos monofosfito con un grupo carbonato, a su empleo como ligandos en la hidroformilación, y al procedimiento de hidroformilación.

- 5 Las reacciones entre compuestos olefínicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos más ricos en un átomo de carbono es conocida como hidroformilación, o bien síntesis oxo. Como catalizadores en estas reacciones se emplean frecuentemente compuestos de los metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos. Son ligandos conocidos, a modo de ejemplo, compuestos de las clases de fosfinas, fosfitos y fosfonitos con fósforo trivalente P^{III} en cada caso. Se encuentra una buena
10 sinopsis sobre el estado de la hidroformilación de olefinas en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996, o bien R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

Cada composición con actividad catalítica tiene sus preferencias específicas. Por lo tanto, según substancia de empleo y producto objetivo se pueden emplear diferentes composiciones con actividad catalítica.

- 15 El inconveniente de ligandos fosfina di- y polidentados es un gasto relativamente elevado, que es necesario para su síntesis. Por lo tanto, frecuentemente no es rentable emplear tales sistemas en procesos técnicos. A esto se añade una actividad relativamente reducida, que se debe compensar conforme a la técnica de reacción mediante tiempos de residencia elevados. Esto conduce a su vez a reacciones secundarias de productos indeseables.

- 20 En Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, No. 9, S.1639-1641 de Börner et al. se describen ligandos que presentan un enlace P-C y dos enlaces P-O, por consiguiente se trata de fosfonitos. En un empleo en la hidroformilación, los fosfonitos aquí descritos presentan selectividades n/iso (n/iso = la proporción de aldehído lineal (= n) respecto a (= iso)aldehído ramificado)) de 0,61 a 1,57.

- 25 En el documento DE 10 2011 085 883 A1 se describen bis- y trisfosfitos, que presentan un elemento estructural a base de antraceniol. También se describe el empleo de bis- y trisfosfitos como compuesto multidentado para la catálisis de una hidroformilación de compuestos de hidrocarburo con insaturación olefínica.

Los ligandos fosfonito descritos en el documento DE 199 54 721 presentan una buena selectividad n/iso. Sin embargo, algunas investigaciones han dado por resultado que el compuesto II-c (en el documento DE 199 54 721; página 6) tiende a una descomposición inducida por vía fotoquímica, por lo cual se debe prescindir de un empleo industrial.

- 30 Un inconveniente de los ligandos con una estructura fosfonito consiste en la obtención, muy costosa. No obstante, la posibilidad de una síntesis conveniente y sencilla juega un papel elemental para el empleo de ligandos en un proceso a escala industrial.

- 35 La fácil disponibilidad, y vinculada a la misma la conveniente posibilidad de un empleo a escala industrial, es un criterio importante, ya que el gasto de obtención, y junto al mismo los costes de producción para los ligandos producidos pueden ser tan elevados que se garantice además la rentabilidad del proceso total, en el que se emplea el ligando más tarde.

- 40 Los complejos de rodio-monofosfonito en composiciones catalíticamente activas son apropiados para la hidroformilación de olefinas ramificadas con dobles enlaces en posición interna. Desde los años 70 se describe el empleo de los denominados „bulky phosphites“ en la hidroformilación (véase, entre otros, van Leeuwen et al., Journal of Catalysis, 2013, 298, 198-205). Estos se distinguen por una buena actividad, pero la selectividad n/i para compuestos sometidos a síntesis oxo en posición terminal requiere mejora.

- 45 Por el documento EP 0 155 508 es conocido el empleo de monofosfitos bisarilensustituidos en la hidroformilación de olefinas con impedimento estérico, por ejemplo isobuteno, catalizada con rodio. No obstante, en este caso se emplean en parte concentraciones de rodio muy elevada (entre otras 250 ppm), lo que es inaceptable considerando el actual precio del rodio, y se debe mejorar.

Uno de los ligandos monofosfito más potentes y disponibles comercialmente en la actualidad para reacciones de hidroformilación es tris(2,4-di-terc-butilfenilfosfito (TDTBPP)), que se puede adquirir bajo el nombre comercial Alkanox

240 (véase también R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, 112, página 5681 capítulo 3.4.2).

5 La tarea técnica que motivaba la presente invención es la puesta a disposición de un nuevo ligando monofosfito que no presente los inconvenientes del estado de la técnica mostrados anteriormente en la hidroformilación de compuestos insaturados.

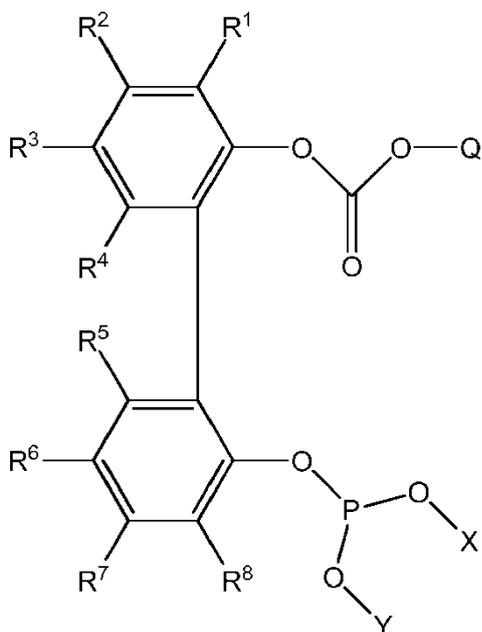
Por una parte, el gasto de obtención debe ser más reducido que en el caso de ligandos fosfonito descritos anteriormente, por otra parte se debe alcanzar una buena n-selectividad respecto a la hidroformilación.

10 En especial, los nuevos ligandos monofosfito deben ser apropiados también para la síntesis oxo de mezclas de olefinas técnicas, que contienen principalmente olefinas ramificadas con dobles enlaces internos. En la síntesis oxo se debe obtener en este caso una proporción elevada de productos hidroformilados en posición terminal deseados.

Además del deseo de una reactividad y selectividad n/i elevadas respecto a los compuestos insaturados a carbonilar, la estabilidad – concretamente el período de aplicación – de la composición catalíticamente activa, constituida por el metal empleado en cada caso, ligandos, así como otros componentes con acción activante con respecto al monofosfito empleado como ligandos, es una tarea constante de investigación. Esto es válido en especial en relación a mezclas que contienen olefinas, especialmente en la hidroformilación de mezclas de olefinas lineales.

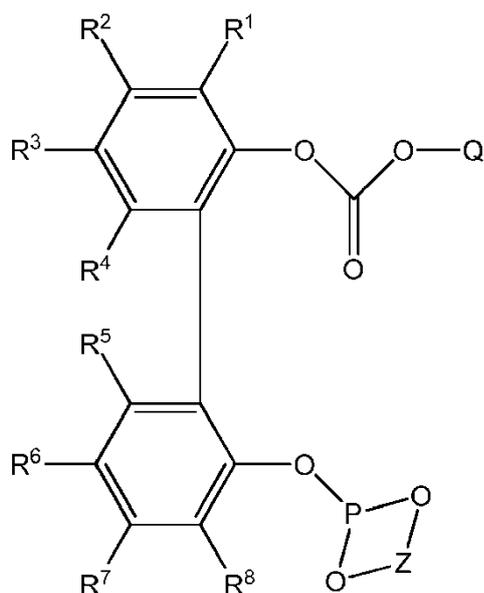
La tarea se soluciona mediante un compuesto según la reivindicación 1.

Compuesto que presenta una o ambas estructuras generales I o II:



20

I



II

siendo seleccionados

5 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, halógeno (como Cl, F, Br, I), COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂; -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

siendo seleccionados X e Y respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

10 -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₁-C₁₂)-alquil(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -(C₄-C₂₀)-heteroarilo, -(C₄-C₂₀)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₅-C₈)-cicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CO-(C₆-C₂₀)-arilo,

siendo seleccionado Z a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₁-C₁₂)-alquil(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₄-C₂₀)-heteroaril-, -(C₆-C₂₀)-aril-CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo;

15 siendo seleccionado Q a partir de:

-(C₁-C₁₈)-alquilo, -(C₁-C₁₂)-alquil-(C₁-C₂₀)-arilo, -(C₁-C₁₈)-alquilo halogenado, -NH-(C₁-C₁₈)-alquilo,

pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo- y heteroarilo.

20 (C₁-C₁₂)-alquilo y O-(C₁-C₁₂)-alquilo pueden no estar substituidos en caso dado, o estar substituidos por uno o varios restos iguales o diferentes, que son seleccionados entre (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formil, acilo o alcocarbonilo.

(C₃-C₁₂)-cicloalquilo y (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo pueden no estar substituidos en caso dado, o estar substituidos por uno o varios restos iguales o diferentes, que son seleccionados entre (C₁-C₁₂)-alquilo, (C₁-C₁₂)-alcoxi, (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formil, acilo o alcocarbonilo.

25 (C₆-C₂₀)-arilo y -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo- pueden no estar substituidos en caso dado, o estar substituidos por uno o varios restos iguales o diferentes, que son seleccionados a partir de -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-

C_{20} -arilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, -halógeno (como Cl, F, Br, I), $-COO-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo- $CON[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$, $-CO-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-CO-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$; $-SO_3Na$, $-NO_2$, $-CN$, $-NH_2$, $-N[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$.

En el ámbito de la invención, la expresión $-(C_1-C_{12})$ -alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados.

- 5 En este caso se trata preferentemente de grupos $-(C_1-C_8)$ -alquilo, y muy preferentemente $-(C_1-C_6)$ -alquilo, no substituidos de cadena lineal o ramificados. Son ejemplos de grupos $-(C_1-C_{12})$ -alquilo en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo-2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo-, 1,2-dimetilbutilo-, 2,2-dimetilbutilo-, 1,3-dimetilbutilo-, 2,3-dimetilbutilo-, 3,3-dimetilbutilo-, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etilo-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

Las explicaciones respecto a la expresión $-(C_1-C_{12})$ -alquilo son válidas también para los grupos alquilo en $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo, es decir, en $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi. En este caso se trata preferentemente de grupos $-(C_1-C_6)$ -alcoxi no substituidos de cadena lineal o ramificados.

- 15 Los grupos $-(C_1-C_{12})$ -alquilo substituidos y los grupos $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi substituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios substituyentes. Los substituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

- 20 En el sentido de la presente invención, la expresión $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo comprende restos hidrocarburo mono-, bi- o tricíclicos con 3 a 12, en especial 5 a 12 átomos de carbono. Entre éstos cuentan ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbonilo o adamantilo.

- 25 En el sentido de la presente invención, la expresión grupos $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo comprende grupos cicloalifáticos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados, con 3 a 12, en especial 5 a 12 átomos de carbono. Los grupos $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo presentan preferentemente 3 a 8, de modo especialmente preferente 5 o 6 átomos de anillo. A diferencia de los grupos cicloalquilo, en los grupos heterocicloalquilo, 1, 2, 3 o 4 de los átomos de carbono de anillo están substituidos por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos que contienen heteroátomos son seleccionados preferentemente entre $-O-$, $-S-$, $-N-$, $-N(=O)-$, $-C(=O)-$ o $-S(=O)-$. Son ejemplos de grupos $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurfurilo, tetrahidropiraniilo y dioxaniilo.

- 30 Los grupos $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo substituidos y los grupos $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo substituidos pueden presentar, en dependencia de su tamaño de anillo, uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) substituyentes adicionales. Estos substituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi, $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, flúor, cloro, ciano, formil, acilo o alcocarbonilo. Los grupos $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo substituidos portan preferentemente uno o varios grupos $-(C_1-C_6)$ -alquilo. Los grupos $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo substituidos portan preferentemente uno o varios grupos $-(C_1-C_6)$ -alquilo.

- 40 En el sentido de la presente invención, la expresión $-(C_6-C_{20})$ -arilo y $-(C_6-C_{20})$ -aril- $-(C_6-C_{20})$ -arilo comprende restos hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos. Estos presentan 6 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferente 6 a 14 átomos de carbono, en especial 6 a 10 átomos de carbono. Arilo representa preferentemente $-(C_6-C_{10})$ -arilo y $-(C_6-C_{10})$ -aril- $-(C_6-C_{10})$ -arilo-. Arilo representa en especial fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceniilo, fenantrenilo, naftaceniilo, crisenilo, pirenilo, coroneniilo. Arilo representa en especial fenilo, naftilo y antraceniilo.

- 45 Los grupos $-(C_6-C_{20})$ -arilo y los grupos $-(C_6-C_{20})$ -aril- $-(C_6-C_{20})$ -arilo substituidos, en dependencia del tamaño de anillo, pueden presentar uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) substituyentes. Estos substituyentes son seleccionados preferentemente, de modo independiente entre sí, entre $-H$, $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-O-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-O-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, -halógeno (como Cl, F, Br, I), $-COO-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-CONH-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo- $CON[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$, $-CO-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-CO-(C_6-C_{20})$ -arilo, $-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$; $-SO_3Na$, $-NO_2$, $-CN$, $-NH_2$, $-N[(C_1-C_{12})$ -alquilo] $_2$. Los grupos $-(C_6-C_{20})$ -arilo y los grupos $-(C_6-C_{20})$ -aril- $-(C_6-C_{20})$ -arilo substituidos son preferentemente grupos $-(C_6-C_{10})$ -arilo y grupos $-(C_6-C_{10})$ -aril- $-(C_6-C_{10})$ -arilo substituidos, en especial fenilo substituido o naftilo substituido, o antraceniilo substituido. Los grupos $-(C_6-C_{20})$ -arilo substituidos portan preferentemente uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 substituyentes, seleccionados entre grupos $-(C_1-C_{12})$ -alquilo, grupos $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi.

En una forma de realización, Q se selecciona a partir de:

$-(C_1-C_{12})$ -alquilo, $-(C_1-C_3)$ -alquil- $-(C_1-C_6)$ -arilo, $-(C_1-C_{18})$ -alquilo halogenado, $-NH-(C_1-C_8)$ -alquilo.

En una forma de realización, Q se selecciona a partir de:

-(C₁-C₈)-alquilo, en especial -metilo, -etilo, -terc-butilo, -2,4-dimetilpent-3-ilo, así como -bencilo, -2, 2, 3-tricloroetilo.

En una forma de realización, Q es seleccionado a partir de:

-(C₁-C₈)-alquilo, no siendo Q terc-butilo.

5 En una forma de realización, Q no es terc-butilo.

En una forma de realización, X e Y son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -(C₄-C₂₀)-heteroarilo, -(C₄-C₂₀)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo.

10 En una forma de realización, X e Y son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-COO-(C₁-C₁₂)-alquilo.

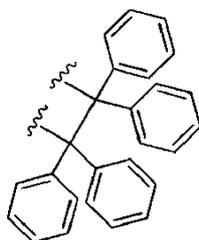
En una forma de realización, X e Y son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

15 En una forma de realización, Z es seleccionado a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₁-C₁₂)-alquil(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo-.

En una forma de realización, Z representa:



20

En una forma de realización, Z representa:

-(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo-.

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

25 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

30 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo.

En una forma de realización, X e Y representan los mismos restos.

En una forma de realización, R³ y R⁶ representan -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R³ y R⁶ representan -OMe.

5 En una forma de realización, R¹ y R⁸ representan -(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R¹ y R⁸ representan *tert*-butilo.

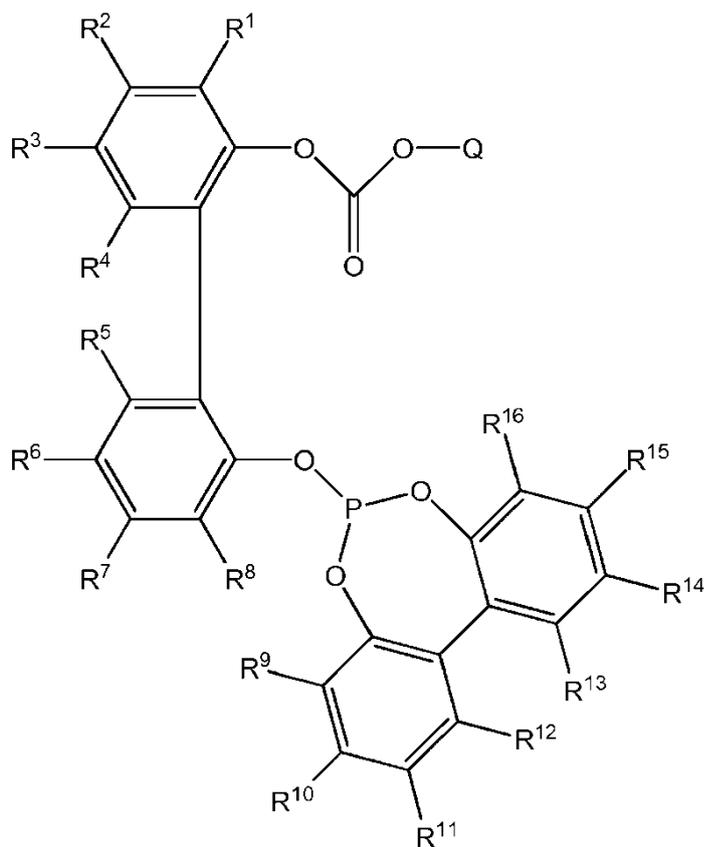
En una forma de realización, R¹, R³, R⁶ y R⁸ representan -(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R¹, R³, R⁶ y R⁸ representan metilo.

En una forma de realización, R¹, R³, R⁶ y R⁸ representan *tert*-butilo.

10 En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan -H.

En una forma de realización, el ligando presenta las estructuras generales III:



III

15 siendo seleccionados R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno (como Cl, F, Br, I), -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

5 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

10 En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo,

comprendiendo alquilo 1-12 átomos de carbono, preferentemente 1-10 átomos de carbono, por ejemplo grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios, como grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, t-butilo, t-butiletilo, t-butilpropilo, n-hexilo, amilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo y octadecilo.

15 En una forma de realización, R¹¹ y R¹⁴ representan -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R¹¹ y R¹⁴ representan -OMe.

En una forma de realización, R⁹ y R¹⁶ representan -(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R⁹ y R¹⁶ representan *terc*-butil.

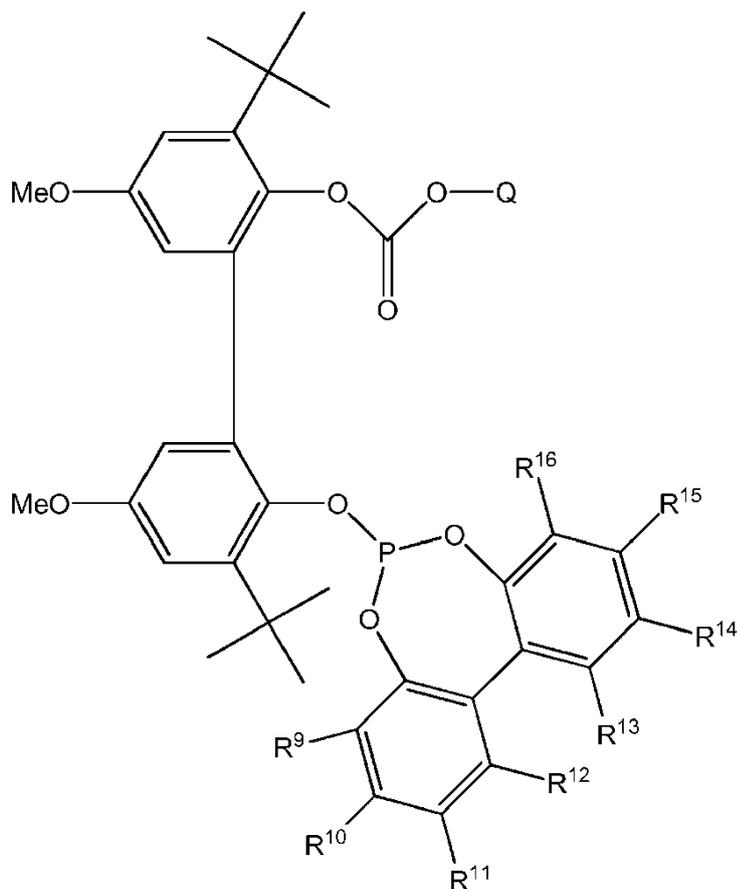
En una forma de realización, R⁹, R¹¹, R¹⁴ y R¹⁶ representan -(C₁-C₁₂)-alquilo.

20 En una forma de realización, R⁹, R¹¹, R¹⁴ y R¹⁶ representan metilo.

En una forma de realización, R⁹, R¹¹, R¹⁴ y R¹⁶ representan *terc*-butilo.

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ representan -H.

En una forma de realización, el ligando presenta las siguientes estructuras generales IV:



5 siendo seleccionados R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno (como Cl, F, Br, I), -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

10 En una forma de realización, R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

15 En una forma de realización, R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

En una forma de realización, R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} son seleccionados respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

20 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo;

comprendiendo alquilo 1-12 átomos de carbono, preferentemente 1-10 átomos de carbono, por ejemplo grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, t-butilo, t-butiletilo, t-butilpropilo, n-hexilo, amilo, sec-amilo, t-amilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo y octadecilo.

En una forma de realización, R¹¹ y R¹⁴ representan -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

5 En una forma de realización, R¹¹ y R¹⁴ representan -OMe.

En una forma de realización, R⁹ y R¹⁶ representan -(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R⁹ y R¹⁶ representan *terc*-butilo.

En una forma de realización, R⁹, R¹¹, R¹⁴ y R¹⁶ representan -(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R⁹, R¹¹, R¹⁴ y R¹⁶ representan metilo.

10 En una forma de realización, R⁹, R¹¹, R¹⁴ y R¹⁶ representan *terc*-butilo.

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶ representan -H.

Además de los compuestos, también se reivindica un complejo que comprende estos ligandos.

Complejo que comprende:

- un compuesto descrito previamente,

15 - un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

En una forma de realización preferente, el metal es Rh.

Véase, a tal efecto, R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803; P. 5688 Schema 12 "General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst" y citas bibliográficas aquí indicadas, así como P. W. N. M. van Leeuwen, en Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (ed.), Kluwer, Dordrecht, 2000, entre otras páginas 48 y siguientes, páginas 233 y siguientes, y citas bibliográficas aquí indicadas, así como K.D. Wiese y D. Obst en Top. Organomet. Chem. 2006, 18, 1-13; editorial Springer Berlin Heidelberg 2006 páginas 6 y siguientes, así como citas bibliográficas aquí citadas.

20

Por lo demás se reivindica el empleo del ligando como ligando en un complejo ligando-metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

25 Empleo de un ligando descrito anteriormente en un complejo ligando-metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

Se reivindica igualmente el procedimiento en el que el ligando se emplea como ligando en un complejo ligando-metal para la reacción de una olefina a un aldehído.

Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

30 a) disposición de una olefina,

b) adición de un complejo descrito anteriormente, o de un ligando descrito anteriormente y un compuesto que presenta un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,

c) alimentación de H₂ y CO,

d) calentamiento de la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar la olefina para dar un aldehído.

35 En este caso, los pasos de procedimiento a) a d) se pueden efectuar en cualquier orden.

La reacción se lleva a cabo en condiciones normales.

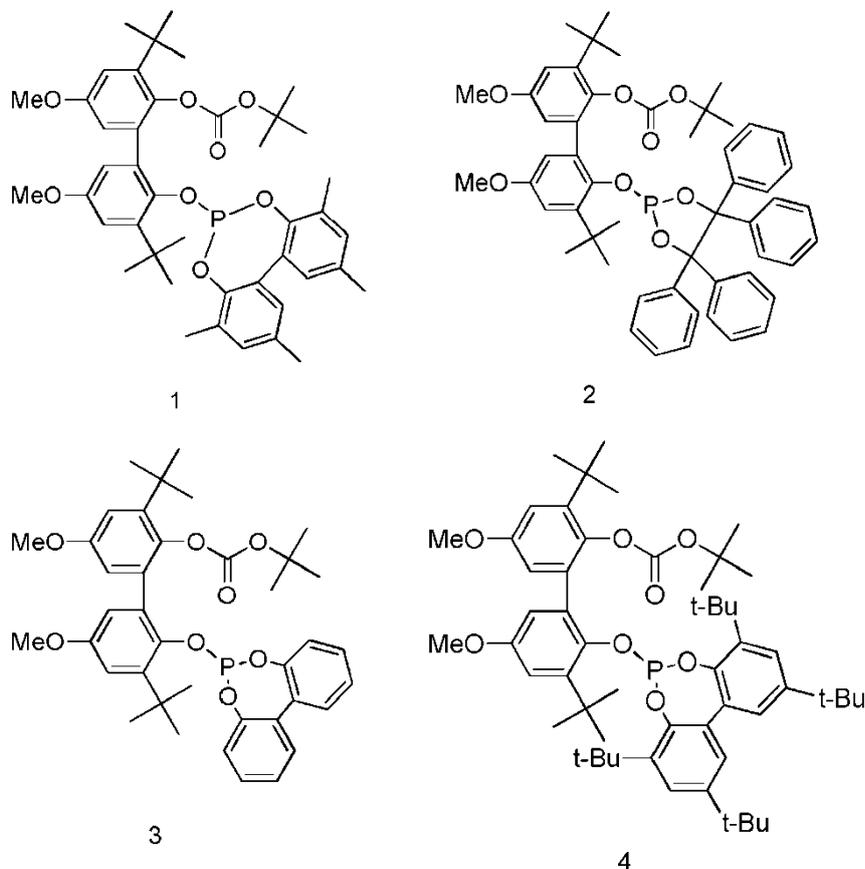
Son preferentes una temperatura de 80 °C a 160 °C y una presión de 1 a 300 bar. Son especialmente preferentes una temperatura de 100 °C a 160 °C y una presión de 15 a 250 bar.

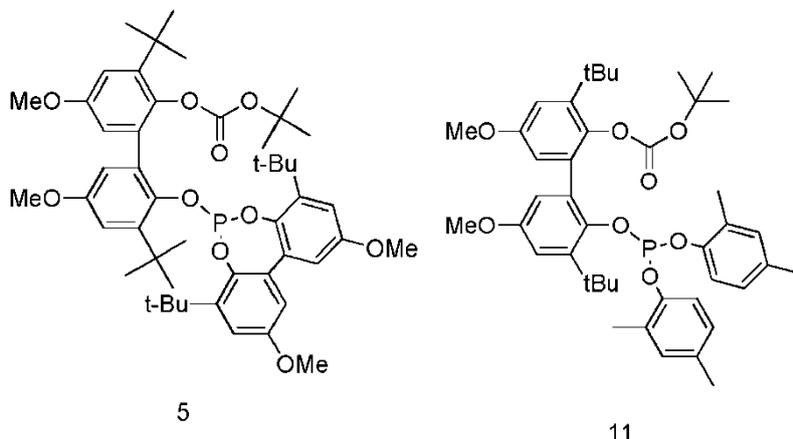
En una forma de realización preferente, el metal es Rh.

- 5 Los eductos para la hidroformilación según el procedimiento de la invención son olefinas o mezclas de olefinas, en especial monoolefinas con 2 a 24, preferentemente 3 a 16, de modo especialmente preferente 3 a 12 átomos de carbono, con dobles enlaces C-C en posición terminal o interna, como por ejemplo 1-propeno, 1- o 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-, 2- o 3-hexeno, la mezcla de C₆-olefinas producida en la dimerización de propeno (dipropeno), heptenos, 2- o 3-metil-1-hexenos, octenos, 2-metilheptenos, 3-metilheptenos, 10 5-metil-2-hepteno, 6-metil-2-hepteno, 2-etil-1-hexeno, la mezcla de C₈-olefinas producida en la dimerización de butenos (dibuteno), nonenos, 2- o 3-metiloctenos, la mezcla de C₉-olefinas producida en la trimerización de propeno (tripropeno), decenos, 2-etil-1-octeno, dodecenos, la mezcla de C₁₂-olefinas producida en la tetramerización de propeno o la trimerización de butenos (tetrapropeno o tributeno), tetradecenos, hexadecenos, la mezcla de olefinas C₁₆- producida en la tetramerización de butenos (tetrabutano), así como mezclas de olefinas obtenidas mediante co- 15 oligomerización de olefinas con diferente número de átomos de carbono (preferentemente 2 a 4).

Con el procedimiento según la invención, bajo empleo de los ligandos según la invención, se pueden hidroformilar α -olefinas, olefinas ramificadas en posición terminal, olefinas ramificadas en posición interna y en posición terminal. En este caso es notable el rendimiento elevado en olefina hidroformilada en posición terminal, incluso si en el educto estaba presente solo una proporción reducida de olefinas con doble enlace terminal.

- 20 Las siguientes estructuras muestran posibles ejemplos de realización del ligando:





A continuación se debe explicar más detalladamente la invención por medio de ejemplos de realización.

Prescripciones de trabajo generales

5 Abreviaturas:

ACN = acetonitrilo

EtOAc = acetato de etilo

acac = acetonato de acetilo

NEt₃ = trietilamina

10 DMAP = dimetilaminopiridina

CH₂Cl₂ = diclorometano

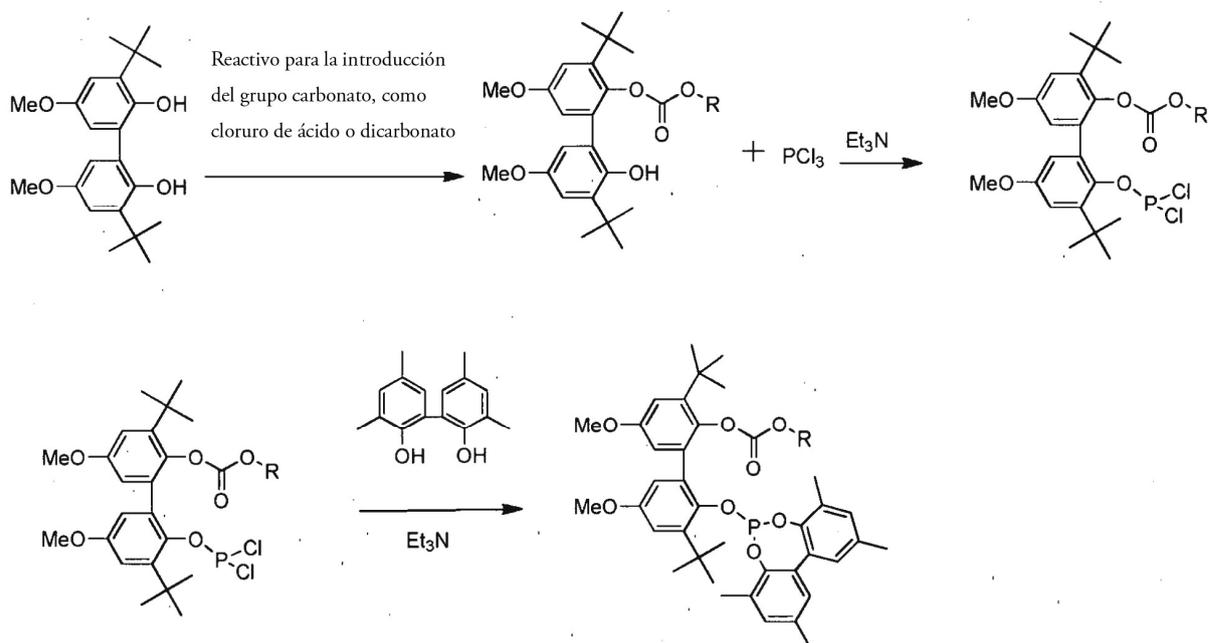
TIPB = 1,2,4,5-tetrahidroisopropilbenceno

15 Todas las preparaciones siguientes se llevaron a cabo con técnica Schlenk estándar bajo gas de protección. Los disolventes se desecaron antes de empleo a través de agentes desecantes apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6. Auflage, Oxford 2009).

20 Todos los trabajos preparativos se efectuaron en recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó por medio de espectroscopía NMR. Los desplazamientos químicos se indican en ppm. La referenciación de las señales de ³¹P-NMR-Signale se efectuó según: $SR_{31P} = SR_{1H} * (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048$. (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).

25 El registro de espectros de resonancia nuclear se efectuó en aparatos Bruker Avance 300, o bien Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases en Agilent GC 7890A, el análisis elemental en Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectrometría de masas ESI-TOF en Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP y Agilent 6890 N/5973.

En la siguiente figura se representa una ruta de síntesis general:

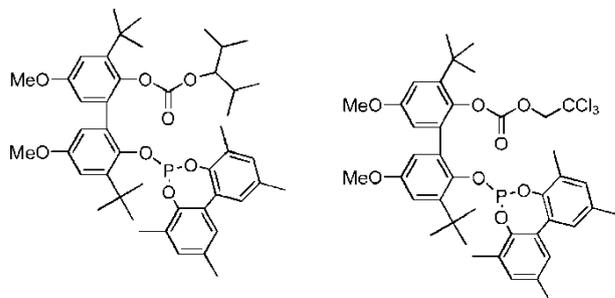
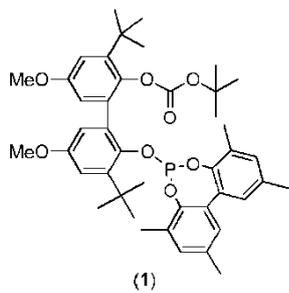
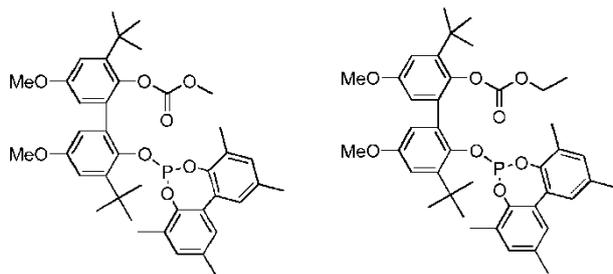


5 Las vías de reacción representadas se presentan solo de manera ejemplar y de forma muy simplificada. De este modo, en caso necesario se pueden emplear bases adicionales en todos los pasos. Además, las bases citadas en las etapas de síntesis aisladas se pueden substituir por otras bases conocidas por el especialista, y disponibles comercialmente.

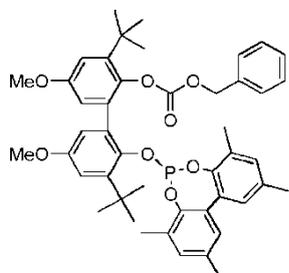
Grupos carbonato relevantes y su obtención (véase a tal efecto también: P. G. M. Wuts, T. W. Greene "Greenes's Protective Groups in Organic Synthesis", cuarta edición, 2007, John Wiley and Sons; Hoboken, New Jersey):

- 10
- metilo (E. Fischer, H. O. L. Fischer, Ber. 46,1138, (1913))
 - etilo (análogamente a E. Fischer, H. O. L. Fischer, Ber. 46, 1138, (1913))
 - terc-butilo (BOC) (véase más adelante; M. M. Hansen, J. R. Riggs; Tetrahedron Lett., 39, 2705 (1998))
 - 1-adamantilo (Adoc) (B. Nyasse, U. Ragnarsson, Acta Chem. Scand., 47, 374 (1993))
 - 2,4-dimetilpent-3-ilo (DOC) (K. Rosenthal, A. Karlström, A. Unden, Tetrahedron Lett., 38, 1075, (1997))
- 15
- 2,2,3-tricloroetilo (T. B. Windholz, D. B. R. Johnston, Tetrahedron Lett., 8, 2555, (1967))
 - bencilo (M. Kuhn, A. von Wartburg, Helv. Chim. Acta, 52, 948, (1969))
 - igualmente carbamatos (ArOCONHR) (G. Jäger, R. Geiger, W. Siedel, Chem. Ber. 101, 2762 (1968))

Ejemplos de compuestos con un grupo carbonato:

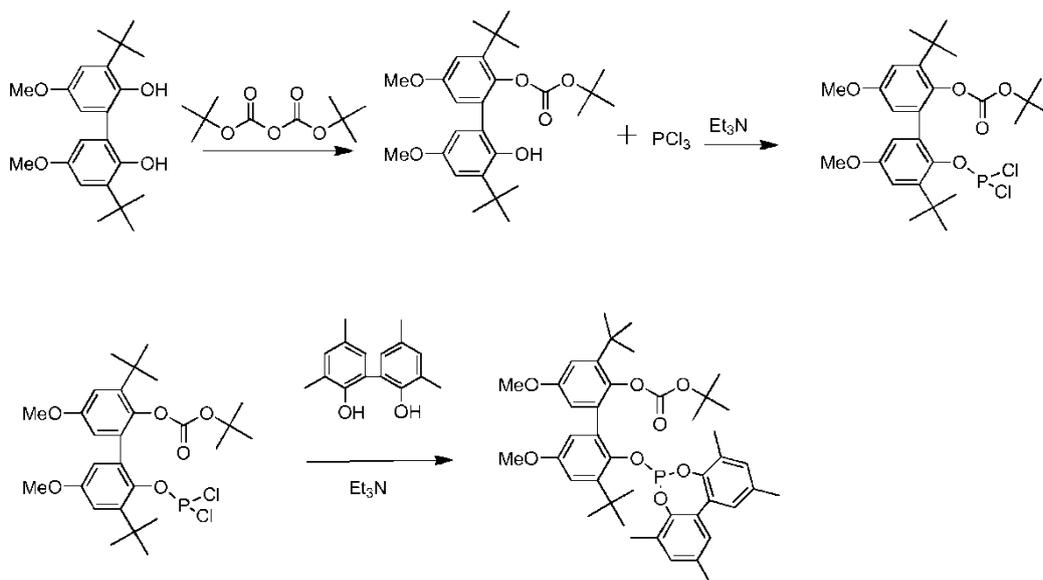


5

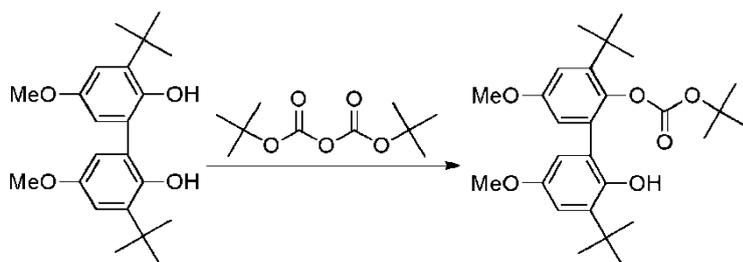


Síntesis de ligando 1

Esquema de reacción:

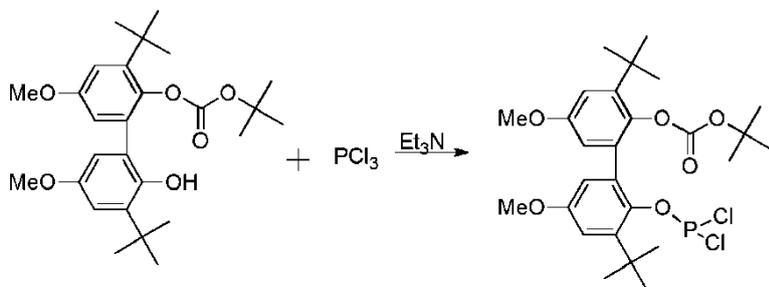


Introducción del grupo BOC:



- 5 En un matraz Schlenk de 2 l se disuelven 400 mmol (143,8 g) de 3,3'-di-*tert*-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol y 40 mmol (4,8 g) de *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) en 900 ml de CH₂Cl₂. A continuación se disolvieron a temperatura ambiente 400 mmol (88 g) de dicarbonato de *tert*-butilo en 280 ml de CH₂Cl₂ gelöst, se trasladaron a un embudo de goteo de 500 ml, y se gotearon en el intervalo de una hora a 32°C a la disolución de bifenol/DMAP. La disolución se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A la mañana siguiente se elimina el disolvente bajo presión reducida. El residuo ligeramente ceáceo, rojizo, se mezcló con 800 ml de *n*-heptano y se agitó durante la noche. En este caso se obtuvo un residuo blanco, que se separó por filtración, se lavó posteriormente dos veces con 50 ml de *n*-heptano, y después se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (161,6 g, 84%). ¹H-NMR (tolueno-*d*₆): 95% y otras impurezas.

- 15 Reacción de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de *tert*-butilo con tricloruro de fósforo:

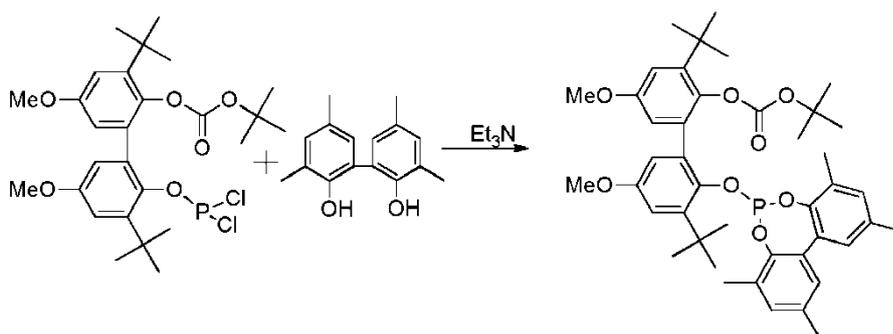


En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 12 g (0,026 mol) de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de *tert*-butilo bajo agitación en 120 ml de tolueno desecado y 12,8 ml (0,091 mol) de trietilamina.

En un segundo matraz Schlenk de 500 ml se agitaron en primer lugar 100 ml de tolueno desecado con 8,1 ml (0,091 mol) de tricloruro de fósforo. A continuación se añadió gota a gota la disolución de tricloruro de fósforo-tolueno a la disolución de carbonato-amina-tolueno obtenida previamente en el intervalo de 30 minutos a temperatura ambiente. Tras adición completa se calentó durante 30 minutos a 80°C y se enfrió durante la noche a temperatura ambiente.

- 5 A la mañana siguiente se filtró la mezcla, se lavó posteriormente con 50 ml de tolueno desecado, y se concentró el filtrado por evaporación hasta sequedad. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido (13,1 g, 89%). $^{31}\text{P-NMR}$ (202,4 MHz, tolueno- d_8): 203,2 y 203,3 ppm (100%).

Reacción de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de *tert*-butilo con 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol

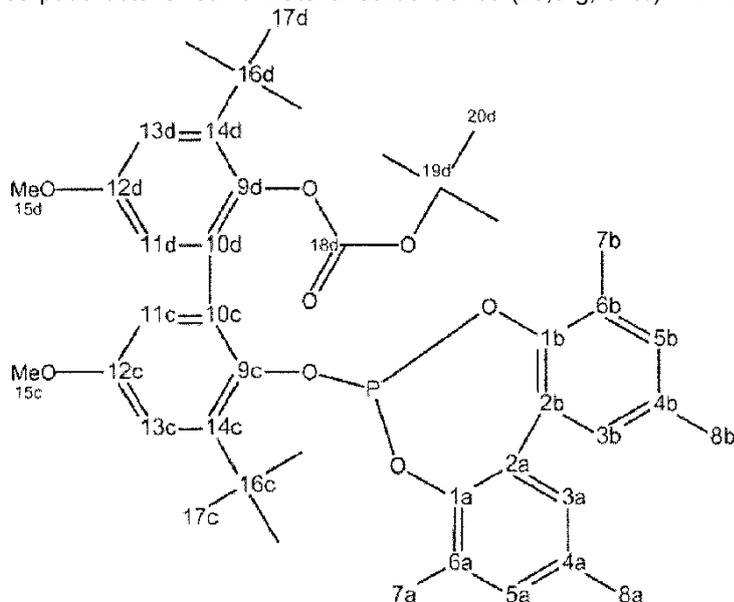


10

En un matraz Schlenk de 1 l asegurado se disolvieron 24,7 g (0,044 mol) de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de *tert*-butilo en 400 ml de acetonitrilo. En un segundo matraz Schlenk asegurado (1 l) se disolvieron bajo agitación 10,8 g (0,044 mol) de 3,3',5,5'-tetrametil-(1,1'-bifenil)-2,2'-diol en 200 ml de acetonitrilo y 13,1 ml (0,011 mol) de trietilamina desecada. A continuación se añadió gota a gota lentamente la disolución de clorofosfito a la disolución de bifenol-trietilamina, y se agitó durante la noche.

15

La carga se filtró a continuación, y el residuo se lavó dos veces con 15 ml de acetonitrilo. El filtrado se concentró por evaporación bajo presión reducida hasta que se formó un precipitado. Este se filtró y se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (28,5 g, 87%). $^{31}\text{P-NMR}$ (202,4 MHz, tolueno- d_8): 139,4 ppm (98,5%).



(1)

20 Espectrómetro: Bruker Avance 500 MHz FT-Spektrometer

Disolvente: 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE)

Temperatura: 353K (80°C)

Referenciación: $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$: TMS = 0

5 $^{31}\text{P-NMR}$: $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}}/\text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,404807$

Tabla 1: asignación desplazamiento químico ^1H de 1

δ / ppm	Intensidad	Multiplicidad	Asignación
1,13	9H	s	17d (terc-butilo)
1,20	9H	s	20d (O-terc-butilo)
1,35	9H	s	17c (terc-butilo)
2,02	3H	s ancho	7b (metilo)
2,28	3H	s	8b (metilo)
2,31/2,32	6H	s ancho	7a (metilo) / 8a (metilo)
3,75	3H	s	15c (O-metilo)
3,78	3H	s	15d (O-metilo)
6,68	1H	d	11d
6,83	1H	d	11c
6,88	2H (1+1)	m	5b, 13d
6,94	1H	d	13c
6,96	1H	s	5a
6,99	2H (1+1)	s	3a + 3b

s: singlete

d: doblete

t: triplete

q: cuadruplete

ES 2 604 190 T3

δ / ppm	Intensidad	Multiplicidad	Asignación
m: multiplete			

Tabla 2: asignación desplazamientos químicos ^{13}C de 1

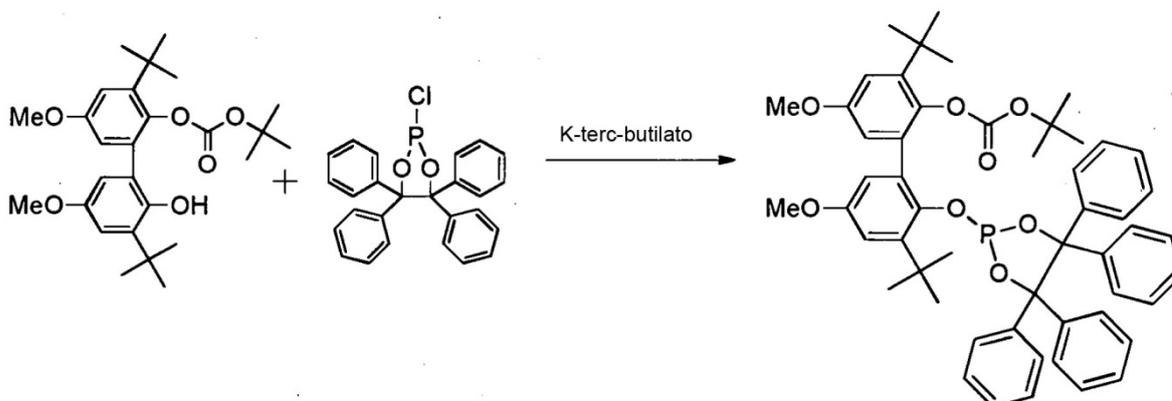
δ / ppm	Intensidad	Grupo	Asignación
16,35	1	CH ₃	7b
16,61	1	CH ₃	7a
20,66	1	CH ₃	8b
20,71	1	CH ₃	8a
27,38	3	CH ₃	20d
30,27	3	CH ₃	17d
30,41	3	CH ₃	17c
34,85	1	C _q	16c
35,02	1	C _q	16d
55,67	1	CH ₃	15d
55,79	1	CH ₃	15c
81,67	1	C _q	19d
113,86	1	CH	11c
114,01	1	CH	11d
114,14	1	CH	13c
114,60	1	CH	13d
127,65	1	CH	3b
127,88	1	CH	3a

ES 2 604 190 T3

δ / ppm	Intensidad	Grupo	Asignación
128,72	1	C _q	10d
130,01	1	C _q	6b
130,77	1	C _q	6a
130,86	1	CH	5b
130,92	1	CH	5a
131,37	1	C _q	2b
131,50	1	C _q	2a
133,49	1	C _q	4b
133,65	1	C _q	4a
135,68	1	C _q	10c
142,09	1	C _q	9d
142,37	1	C _q	14d
143,60	1	C _q	9c
144,05	1	C _q	14c
145,88	1	C _q	1b
146,00	1	C _q	1a
151,27	1	C _q	18d
154,18	1	C _q	12d
157,19	1	C _q	12c

Síntesis de ligando 2

Reacción de (3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo on 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolano

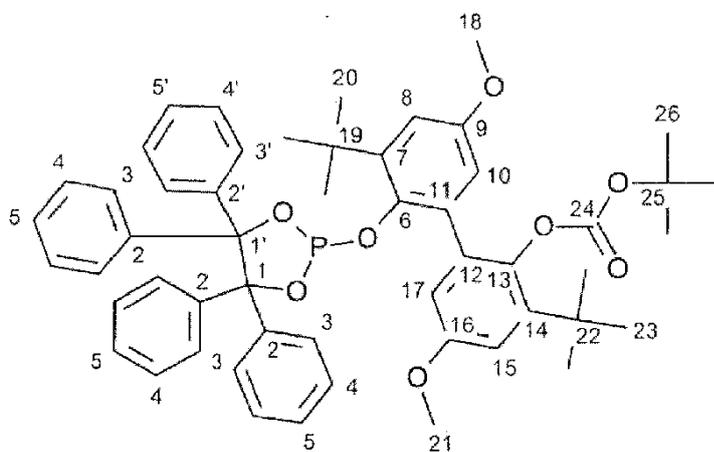


En un matraz Schlenk de 250 asegurado se disolvieron 9,1 g (0,021 mol) de 2-cloro-4,4,5,5-tetrafenil-1,3,2-dioxafosfolan en 75 ml de tolueno desecado.

5 En un segundo matraz Schlenk (250 ml) se disolvieron 9,2 g (0,02 mol) de (3,3'-di-terc-butil-2'-hidroxi-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-yl)-carbonato de terc-butilo y 2,3 g (0,02 mol) de terc-butilato potásico bajo agitación en 75 ml de tolueno desecado.

A continuación se añadió gota a gota la mezcla de carbonato-terc-butilato potásico-tolueno a la disolución de clorofosfito lentamente a temperatura ambiente, y se agitó durante la noche a temperatura ambiente.

10 A continuación se eliminó el disolvente bajo presión reducida. El producto obtenido se agitó 5 horas en 75 ml de acetonitrilo desecado. El material sólido se filtró, se lavó posteriormente con acetonitrilo desecado, y se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (15,3 g, 90%). $^{31}\text{P-NMR}$ (202,4 MHz, tolueno- d_6): 147,0 ppm (99%).



(2)

Referenciación:

15 $^1\text{H-NMR}$: TMS = 0 ppm, $^{31}\text{P-NMR}$: $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,404807$

Tabla 3: asignación de desplazamientos químicos ^{13}C de 2

ES 2 604 190 T3

δ [ppm]	Intensidad	Grupo	Asignación
157,31	1xC	C _q	C9
155,29	1xC	C _q	C16
152,22	1xC	C _q	C24
143,68	1xC	C _q	C13
143,66/143,54	2xC	C _q	C7, C14
143,35	1xC	C _q	C6
142,99/142,80 142,72/142,49	4xC	C _q	C2
135,65	1xC	C _q	C11
132,78	1xC	C _q	C12
131,30/130,45 129,66/129,04	8xC	CH	C4
127,40-126,90	12 x C	CH	C3, C5
115,17	1xC	CH	C10
114,89	1xC	CH	C8
114,83	1xC	CH	C15
114,10	1xC	CH	C17
95,64/94,85	2xC	C _q	C1, C1'
81,32	1xC	C _q	C25
55,08	1xC	CH ₃	C21
55,04	1xC	CH ₃	C18
35,25	1xC	C _q	C19

ES 2 604 190 T3

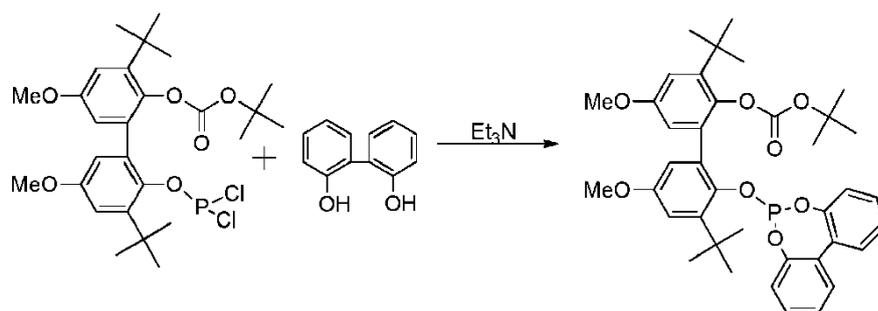
δ [ppm]	Intensidad	Grupo	Asignación
35,09	1xC	C _q	C22
30,77	3xC	CH ₃	C20
30,64	3xC	CH ₃	C23
27,56	3xC	CH ₃	C26

Tabla 4: asignación de desplazamientos químicos ¹H de 2

δ [ppm]	Intensidad	Multiplicidad	Asignación
7,54	4H	m	H3,H4,H5, H8, H10, H15, H17
7,21	3H	m	
7,09	5H	m	
6,99-6,89	6H	m	
6,83	6H	m	
3,50	3H	s	H19
3,41	3H	s	H22
1,39	9H	s	H20
1,31	9H	s	H23
1,21	9H	s	H26

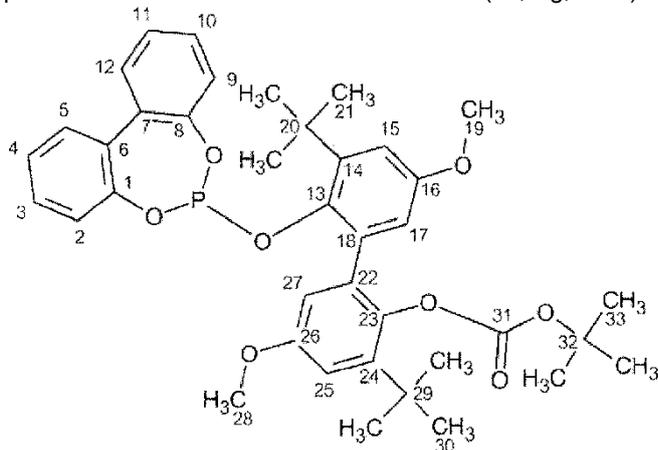
Síntesis de ligando 3

- 5 Reacción de (3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo con 2,2'-bifenol



En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 10,5 g (0,019 mol) de (3,3'-di-*tert*-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de *tert*-butilo bajo agitación en 50 ml de acetonitrilo desgasificado.

- 5 En un segundo matraz Schlenk asegurado (250 ml) se disolvieron 3,6 g (0,019 mol) de 2,2'-bifenol en 40 ml de acetonitrilo desgasificado y 6,3 ml (0,045 mol) de trietilamina desecada bajo agitación. A continuación se añadió gota a gota la mezcla de clorofosfito a la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente, y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El material sólido obtenido se filtró y se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (11,5 g, 90%). $^{31}\text{P-NMR}$ (202,4 MHz, tolueno- d_8): 146,2 ppm (100%).



10

(3)

Tabla 5: asignación de desplazamientos químicos ^{13}C de 3

δ [ppm]	Intensidad	Grupo	Asignación
157,46	1xC	C _q	C16
155,51	1xC	C _q	C26
151,76	1xC	C _q	C31
150,51/149,92	cada 1 x C	C _q	C1 + C8
144,07	1xC	C _q	C24
143,62	1xC	C _q	C13

ES 2 604 190 T3

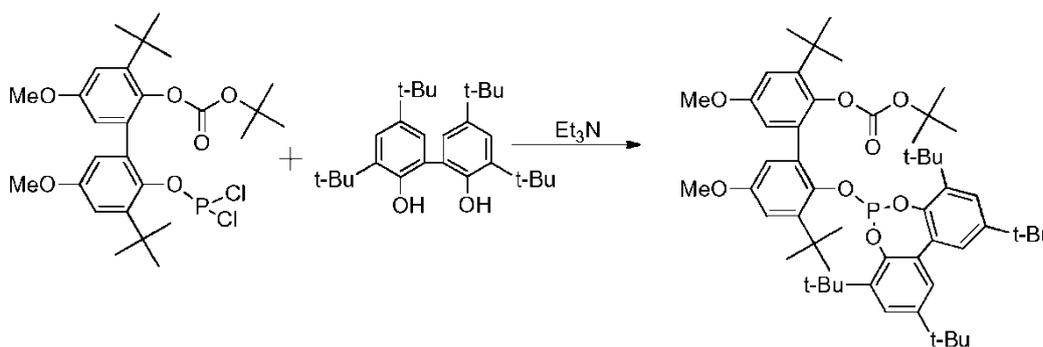
δ [ppm]	Intensidad	Grupo	Asignación
142,70	1xC	C _q	C23
142,67	1xC	C _q	C14
135,75	1xC	C _q	C18
132,13/131,73	1xC	C _q	C6 + C7
131,30	1xC	C _q	C22
129,87/128,94	cada 1 x C	CH	C5 + C12
128,98/128,91	cada 1 x C	CH	C3+C10
125,16/124,98	cada 1xC	CH	C4+C11
123,54/122,40	cada 1 x C	CH	C2 + C9
115,14	1xC	CH	C25
114,93	1xC	CH	C15
114,85	1xC	CH	C27
114,72	1xC	CH	C17
81,36	1xC	C _q	C32
55,14	1xC	CH ₃	C28
55,10	1xC	CH ₃	C19
35,57	1xC	C _q	C29
35,22	1xC	C _q	C20
30,78	3xC	CH ₃	C30
30,62	3xC	CH ₃	C21
27,45	3 x C	CH ₃	C33

Tabla 6: asignación de desplazamientos químicos ¹H de 3

δ [ppm]	Intensidad	Multiplicidad	Asignación
7,26	1H	d (J=7,7Hz)	H2,H9,H3,H10 H5,H12,H15,H25
7,15-7,09	6H	M	
7,02	1H	t (J=7,7Hz)	
6,95/6,91	2x1H	2 x t (J~7,5Hz)	H4/H 11
6,93	1H	d (J=3 Hz)	H17
6,87	1H	d (J=3 Hz)	H27
3,48	3H	S	H19
3,42	3H	S	H29
1,50	9H	S	H20
1,35	9H	S	H21
1,16	9H	S	H33

Síntesis de ligando 4

Reacción de (3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo con 3,3',5,5'-tetra-terc-butil-bifenol

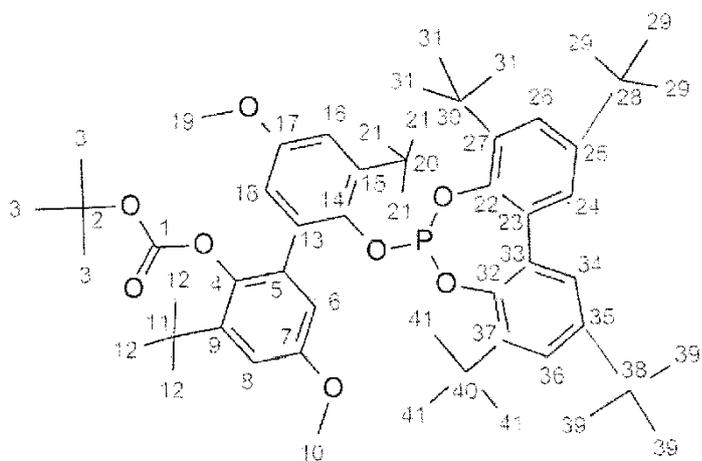


5

En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 7,0 g (0,0125 mol) de (3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo en 100 ml de acetonitrilo desecado.

En un segundo matraz Schlenk asegurado (100 ml) se disolvieron 5,1 g (0,0125 mol) de 3,3',5,5'-tetra-terc-butil-bifenol en 60 ml de acetonitrilo desecado y 4,2 ml (0,03 mol) de trietilamina bajo agitación. A continuación se goteó la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente a la disolución de clorofosfito, y se agitó durante la noche. Una parte del disolvente se eliminó bajo presión reducida. El material sólido precipitado se filtró y se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (10,2 g, 91%). ³¹P-NMR (202,4 MHz, tolueno-d₈): 142,7 ppm (100%).

10



(4)

Tabla 7: asignación de desplazamientos químicos de 4

Número	$\delta\text{-}^1\text{H}$ / ppm	$\delta\text{-}^{13}\text{C}$ / ppm
<u>1</u>	=	<u>151,6</u>
<u>2</u>	=	<u>81,5</u>
<u>3</u>	<u>1,18</u>	<u>27,3</u>
<u>4</u>	=	<u>142,3</u>
<u>5</u>	=	<u>129,9</u>
<u>6 18</u>	<u>6,76</u>	<u>114,7</u>
	<u>6,67</u>	<u>114,1</u>
<u>7 17</u>	=	<u>154,4</u>
	=	<u>156,8</u>
<u>8 16</u>	<u>6,93</u>	<u>113,5</u>
	<u>6,88</u>	<u>115,4</u>
<u>9</u>	=	<u>143,6</u>
<u>10 19</u>	<u>3,78</u>	<u>55,4</u>
	<u>3,74</u>	<u>55,7</u>

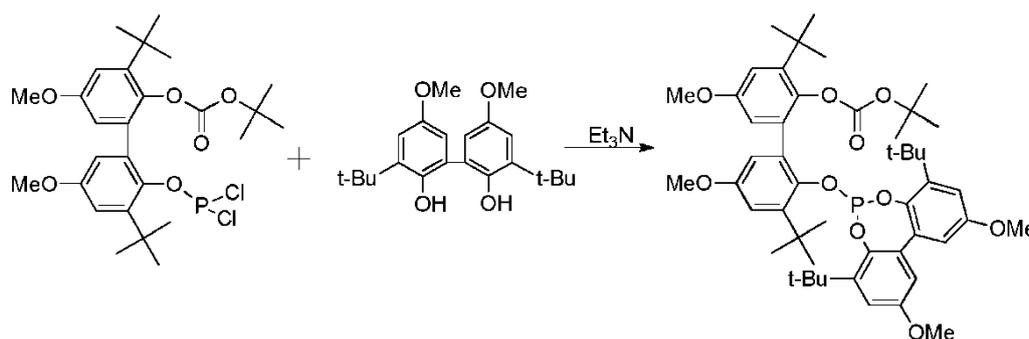
ES 2 604 190 T3

<u>Número</u>	<u>δ-¹H / ppm</u>	<u>δ-¹³C / ppm</u>
<u>11</u>	=	<u>35,0</u>
<u>12</u>	<u>1,39</u>	<u>30,6</u>
<u>21 29 31 39 41</u>	<u>1,03</u>	<u>31,2</u>
	<u>1,24</u>	<u>31,0</u>
	<u>1,29</u>	<u>31,4</u>
	<u>1,34</u>	<u>31,5</u>
	<u>1,39</u>	<u>30,7</u>
	<u>1,48</u>	<u>31,3</u>
<u>13</u>	=	<u>136,4</u>
<u>14</u>	=	<u>142,1</u>
<u>15</u>	=	<u>140,1</u>
<u>20</u>	=	<u>34,6</u>
<u>22 32</u>	=	<u>146,0</u>
		<u>146,9</u>
<u>24 34</u>	<u>7,06</u>	<u>126,6</u>
	<u>7,30</u>	<u>123,8</u>
<u>25 35</u>	=	<u>145,1</u>
		<u>146,3</u>
<u>26 36</u>	<u>7,08</u>	<u>126,3</u>
	<u>7,42</u>	<u>124,1</u>
<u>28 38</u>	=	<u>35,1</u>
		<u>35,2</u>

Número	δ - ¹ H / ppm	δ - ¹³ C / ppm
<u>30 40</u>	=	<u>34,6</u>
		<u>35,4</u>
<u>23 33</u>	=	<u>135,5</u>
		<u>132,6</u>
<u>27 37</u>	=	<u>140,0</u>
		<u>141,9</u>

Síntesis de ligando 5

Reacción de 3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo con 3,3-di-terc-butil-5,5-dimetoxi-bifenol



5

En un matraz Schlenk de 250 ml asegurado se disolvieron 7 g (0,0125 mol) de (3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo en 100 ml de acetonitrilo.

En un segundo matraz Schlenk asegurado (100 ml) se disolvieron 4,5 g (0,0125 mol) de 3,3-di-terc-butil-5,5-dimetoxi-bifenol en 60 ml de acetonitrilo desecado y 4,2 ml (0,03 mol) de trietilamina desgasificada. A continuación se goteó la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente a la disolución de clorofosfito, y se agitó durante la noche a temperatura ambiente.

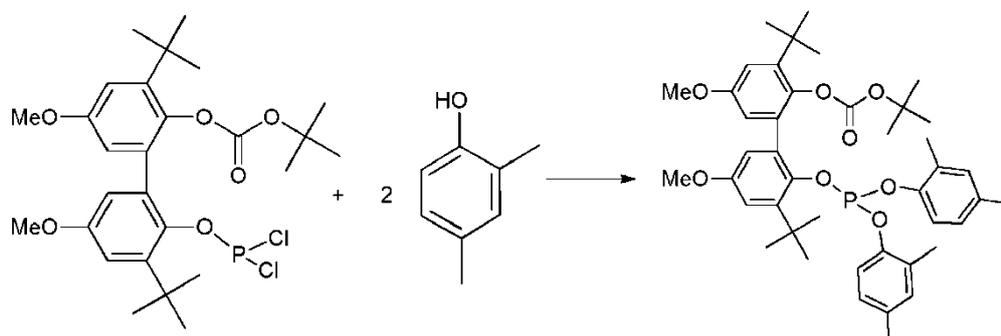
10

Una parte del disolvente se eliminó bajo presión reducida. El material sólido precipitado se filtró y se desecó. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (10,5 g, 96%). ³¹P-NMR (202,4 MHz, tolueno-d₈): 140,9 (95,2%) y otras impurezas (otras impurezas = compuestos de P-H, compuestos oxídicos, clorofosfito aún no transformado completamente).

15

Síntesis de ligando 11

Reacción de terc-butil-3,3'-di-terc-butil-2'-((diclorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo con 2,4-dimethylphenol



En un matraz Schlenk de 500 ml asegurado se disolvieron 6,8 g (0,012 mol) de (3,3'-di-terc-butil-2'-(dichlorofosfino)oxi)-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2-il)-carbonato de terc-butilo en 100 ml de acetonitrilo desecado.

- 5 En un segundo matraz Schlenk asegurado (250 ml) se disolvieron 6 g (6ml; 0,048 mol) de 2,4-dimetilfenol en 100 ml de acetonitrilo desecado y 5 g (7ml; 0,059 mol) de trietilamina desgaseada. A continuación se goteó la disolución de bifenol-trietilamina lentamente a temperatura ambiente a la disolución de clorofosfito, y se agitó durante la noche a temperatura ambiente, y a la mañana siguiente se enfrió en baño de hielo.

- 10 Una parte del disolvente se eliminó bajo presión reducida. En este caso se formó una disolución mucilaginoso, que se convirtió en material sólido tras secado más largo. El producto objetivo se pudo obtener como material sólido blanco (11,8 g, 62%). $^{31}\text{P-NMR}$ (202,4 MHz, tolueno- d_8): 139,1 (92,8%) y otras impurezas (otras impurezas = compuestos de P-H, compuestos oxídicos, clorofosfito aún no transformado completamente).

Puesta en práctica de los ensayos de catálisis

Descripción de ensayo – general

- 15 En un autoclave de 100 ml de la firma Parr Instruments se hidroformiló diversas olefinas a diferentes temperaturas, a 20 y 50 bar de presión de gas de síntesis ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ (Vol-%)). A una concentración de catalizador de 40 ppm de Rh, referida a la mezcla de reacción total, se dispusieron como precursor 0,005 g de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, a una concentración de 100 ppm de Rh, correspondiente a 0,0123 g de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$. Como disolvente se emplearon respectivamente 40 a 46 g de tolueno. El ligando 1 se empleó en diferentes excesos molares relativos a rodio.
- 20 Adicionalmente se añadieron como patrón de GC aproximadamente 0,5 g de tetraisopropilbenceno (TIPB). Una vez alcanzada la temperatura de reacción prevista se añadieron aproximadamente 6 g de educto.

- 25 Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de una dosificación de gas de síntesis con un flujómetro másico y regulador de presión. El índice de revoluciones de agitador ascendía a 1200 min^{-1} . Se tomaron muestras de la mezcla de reacción después de 12 horas. Los resultados de los ensayos se reúnen en la tabla 8 (rendimiento = rendimiento total en aldehído y alcohol; S = selectividad respecto al producto lineal).

(acac = acetilacetionato)

Tabla 8:

Entrada	Educto	p en [bar]	cRh en ppm	P: Rh	Rendimiento en %	S (n-aldehído) en %
1	cis-2-buteno	20	40	4	58,0	45,3
2	cis-2-buteno	50	40	4	96,5	40,7
3	1-buteno	20	40	4	49,2	51,9
4	1-buteno	50	40	2	97,4	46,8

ES 2 604 190 T3

Entrada	Educto	p en [bar]	cRh en ppm	P: Rh	Rendimiento en %	S (n-aldehído) en %
5	1-buteno	50	92	8	99,5	50,3
6	1-Octen	50	40	9	97,1	43,2

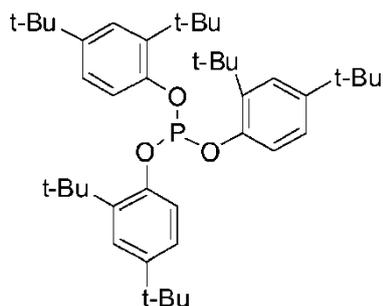
Condiciones de reacción: ligando 1, temperatura de reacción: 120 °C

5 En las líneas 1 y 2 se alistan ensayos para la hidroformilación catalizada con rodio del educto cis-2-buteno con el ligando 1. A una presión de 20 bar de gas de síntesis se forman en el ensayo 1 un 58,0 % en moles de pentanal, con una selectividad de pentanal de un 45,3 %. La proporción de hidrogenación respecto al alcano es reducida, con aproximadamente un 1,3 a un 1,5 %. No se observa la formación de pentanol. Un aumento de la presión del gas de síntesis conduce a un aumento del rendimiento en pentanal a un 95,1 % en moles, pero la regioselectividad descendió a aproximadamente un 40 %.

10 En las líneas 3 a 5 se alistan hidroformilaciones de 1-buteno. A 20 bar (línea 3) se alcanza un rendimiento de aproximadamente un 49 % y una selectividad respecto a n-pentanal de aproximadamente un 52 %, con un exceso de ligando de 4 : 1. A 50 bar de presión de gas de síntesis se obtiene una selectividad de n-pentanal de un 50 % con conversión casi completa (líneas 4 y 5). La formación de alcano es reducida. En el ensayo en la línea 4 se redujo el exceso molar de ligando a aproximadamente 2 : 1. El rendimiento aumenta a un 97,4 %. La selectividad de pentano desciende ligeramente a un 46,8 %. En la línea 5 se aumentó la concentración de Rh a aproximadamente 100 ppm, y se aumentó el exceso de ligando a 8 : 1 frente a rodio. El rendimiento en aldehído aumenta a un 99,5 %, la regioselectividad aumenta igualmente a un 50,3 %.

También se pueden hidroformilar olefinas de cadena más larga, como 1-octeno, con buena n-selectividad del producto (línea 6).

20 La tabla 9 contiene ensayos para la hidroformilación de una mezcla de n-octeno con aproximadamente un 2 % de 1-octeno, un 40 % de 2-octenos, un 36 % de 3-octenos y un 23 % de 4-octenos (rendimiento = rendimiento total en aldehído y alcohol; S = selectividad con el producto final n-pentanal). En este caso se llevaron a cabo los ensayos tanto con el ligando 1 según la invención, como también con el ligando comparativo TDTBPP.



25 Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (TDTBPP)

Tabla 9:

Entrada	T en [°C]	cRh en ppm	P:Rh	Rendimiento en %	S (producto lineal) en %
1 ^a	80	90	20	99,0	7,2
2 ^a	80	90	5	99,0	11,1
3 ^a	90	90	20	99,2	10,6
4 ^b	90	280	20	97,9	4,7
5 ^a	100	50	20	99,0	15,4
6 ^b	100	90	20	96,4	6,9
7 ^a	110	90	20	99,2	16,5
8 ^b	110	90	20	99,0	9,7
9 ^a	120	90	20	95,2	22,9
10 ^b	120	90	20	99,0	14,4
11 ^a	130	90	20	98,0	30,5
12 ^b	130	76	20	98,8	23,9
13 ^a	140	90	20	97,4	31,6
14 ^b	140	56	20	98,0	23,9
15 ^a	120	90	4	98,9	28,8
16 ^a	120	40	9,5	98,6	29,1
17 ^a	120	40	20	99,1	28,2

Condiciones de reacción: 50 bar de gas de síntesis (CO/H₂); substrato: n-octenos; a): ligando 1; b): ligando TDTBPP.

5 Las entradas 1 a 14 muestran respectivamente resultados de ensayos a temperatura constante en el intervalo de 80°C a 140°C, y precisamente para los ligandos 1 según la invención, como también para los ligandos comparativos (TDTBPP) en cada caso. Como se puede identificar claramente, el ligando 1 según la invención se distingue en todos los casos por una n-selectividad más elevada respecto al producto deseado, con muy buenos rendimientos totales. La formación de alcanos y alcoholes no es significativa. Si se compara las entradas 13 y 14, el ligando 1 muestra una selectividad elevada apenas un 8 % en comparación con los ligandos comparativos disponibles

comercialmente. Las entradas 15 a 17 muestran el empleo del ligando 1 con diferentes excesos molares respecto a rodio. En todos los casos se pudieron alcanzar muy buenas n-selectividades.

5 En la tabla 10 se indican los resultados para la hidroformilación de di-n-buteno. Di-n-buteno es una mezcla de isómeros de n-octenos (aproximadamente 16 %), 3-metilo-heptenos (aproximadamente un 65 %) y 3,4-dimetilhexenos (aproximadamente un 19 %) (rendimiento = rendimiento total en aldehído y alcohol; S = selectividad respecto al producto lineal).

Tabla 10:

Entrada	T en [°C]	p en [bar]	cRh en ppm	P:Rh	Rendimiento en %	S (nl)* en %
1	120	50	40	10	85,1	30,8
2	120	50	90	7	89,8	28,3
3	120	50	90	7	91,5	30,9
4	120	50	100	5	93,0	36,5
5	120	50	75	20	94,6	29,8
6	130	50	75	20	95,3	32,7
7	110	50	75	20	91,9	24,0
8	120	40	75	20	94,8	29,0

Condiciones de reacción: ligando 1; substrato: di-n-buteno

* Fracción de aldehídos producidos mediante síntesis oxo en posición terminal (esencialmente nonanal, 4-metiloctanal, 3-etilheptanal, 6-metiloctanal, 4,5-dimetilheptanal y 3-etil-4-metil-hexanal)

10 La anterior tabla 10 contiene resultados de ensayo para la hidroformilación de di-n-buteno catalizada con rodio con el ligando 1. Las entradas 1 a 5 se llevaron a cabo a 120°C y 50 bar, la entrada 8 a 40 bar. Las entradas 2 y 3 son una doble determinación con un exceso de ligando de 7 respecto a rodio y una concentración de rodio de 80 ppm, referida a la mezcla de reacción total, la entrada 1 se realizó con un exceso de aproximadamente 10 : 1 y una concentración de Rh de 40 ppm. La entrada 4 describe una reducción del exceso a 5 : 1 frente a entradas 2 y 3. Las entradas 5 a 8 son ensayos con exceso de ligando elevado de aproximadamente 20 : 1. Las entradas 5 a 7 se llevaron a cabo a diferentes temperaturas. La entrada 8 se diferencia de la entrada 5 por la presión. Análogamente a 15 los ensayos con la mezcla de n-octeno, en los ensayos 1 a 6 y 8 se muestran n-selectividades bastante elevadas, entre un 28 y un 36 % en moles. A menor temperatura (entrada 7) se reduce la n-selectividad a aproximadamente un 24 %. Los n-octenos se hacen reaccionar casi cuantitativamente en el tiempo de ensayo de 12 horas, la conversión de 3-metil-heptenos asciende a > 96 %. Los 3,4-dimetilhexenos se hacen reaccionar en un 73-86 %. Por 20 consiguiente, con ayuda de los anteriores ejemplos se pudo mostrar que el nuevo sistema catalizador es apropiado también para la síntesis oxo de mezclas de olefinas técnicas, que contienen principalmente olefinas ramificadas con dobles enlaces en posición interna, y se puede una proporción elevada de los productos hidroformilados en posición terminal deseados.

En la tabla 11 se indican los resultados para la hidroformilación de n-octenos con el ligando 3 (rendimiento = rendimiento total en aldehído y alcohol; S = selectividad respecto al producto lineal).

25 Tabla 11:

ES 2 604 190 T3

Entrada	T en [°C]	Rendimiento en %	S (producto lineal) en %
1	80	30,0	8,6
2	90	85,9	4,9
3	100	91,3	5,9
4	110	98,5	8,3
5	120	99,0	11,9

Condiciones de reacción: ligando 3; 50 bar de gas de síntesis; sustrato: n-octenos; cRh = 90 ppm; L/Rh = 20;

5 La anterior tabla contiene una recopilación de datos de ensayo para la hidroformilación de n-octenos con el ligando 3 en forma de una serie de temperaturas de 80 °C a 120 °C a 50 bar de presión de gas de síntesis, una concentración de Rh de aproximadamente 100 ppm y un exceso de ligando de aproximadamente 20 : 1. Las selectividades de n-nonanal en esta serie de ensayos son reducidas, con un 4,9 a un 11,9 % en moles, pero los rendimientos en aldehído a temperaturas más elevadas son casi cuantitativos y muy buenos. La formación de alcano es reducida, con < 1 %, no se observa la hidrogenación de alcoholes.

10 En la tabla 12 se indican los resultados para la hidroformilación de di-n-buteno. Di-n-buteno es una mezcla de isómeros de n-octenos (aproximadamente un 16 %), 3-metil-heptenos (aproximadamente un 65 %) y 3,4-dimetilhexenos (aproximadamente un 19 %) (rendimiento = rendimiento total en aldehído y alcohol; S = selectividad respecto al producto lineal).

Tabla 12:

Entrada	Ligando	T en [°C]	p en [bar]	cRh en ppm	P:Rh	Rendimiento en %
1	4	140	50	100	20:1	38
2	3	140	50	100	10:1	74
3	5	120	50	100	20:1	85
4	5	130	50	100	20:1	86
5	5	140	50	100	20:1	96
6	5	140	50	100	15:1	97
7	5	140	50	100	5:1	97

Condiciones de reacción: ligando 1; sustrato: di-n-buteno

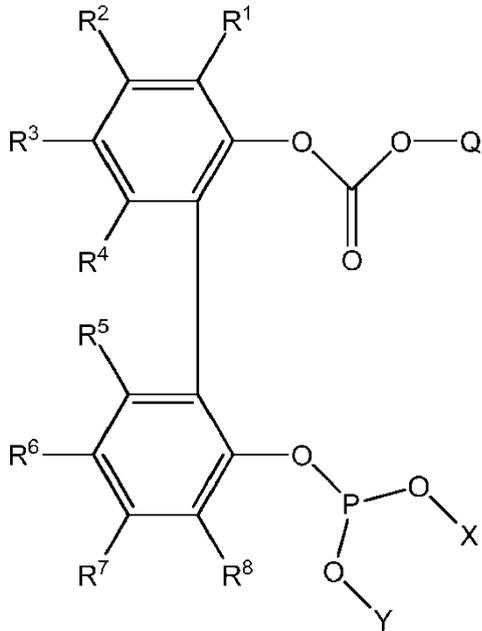
* Fracción de aldehídos producidos mediante síntesis oxo en posición terminal (esencialmente nonanal, 4-metiloctanal, 3-etilheptanal, 6-metiloctanal, 4,5-dimetilheptanal y 3-etil-4-metil-hexanal).

La anterior tabla 12 contiene resultados de ensayo para la hidroformilación de di-n-buteno catalizada con rodio con los ligandos 3, 4 y 5. Mientras que el ligando 4 (entrada 1) proporciona un rendimiento total elevado en aldehídos y alcoholes, los ligandos 3 y 4 se distinguen por muy buenos rendimientos. En especial el ligando 5 muestra conversiones casi cuantitativas a temperatura elevada (140°C) (entradas 5 a 7).

- 5 Por consiguiente, con ayuda de los anteriores ejemplos se pudo mostrar que el nuevo sistema catalizador es apropiado también para la síntesis oxo de mezclas de olefinas técnicas, que contienen principalmente olefinas ramificadas con dobles enlaces en posición terminal, y se puede obtener una proporción elevada de los productos hidroformilados deseados.
- 10 Los ligandos monofosfito según la invención presentan una muy buena n-selectividad respecto a la hidroformilación. En este caso, la selectividad a los aldehídos lineales deseados es claramente mayor que, a modo de ejemplo, en los ligandos disponibles comercialmente TDTBPP. Por consiguiente, las tareas planteadas se solucionan mediante estos ligandos novedosos según la invención.

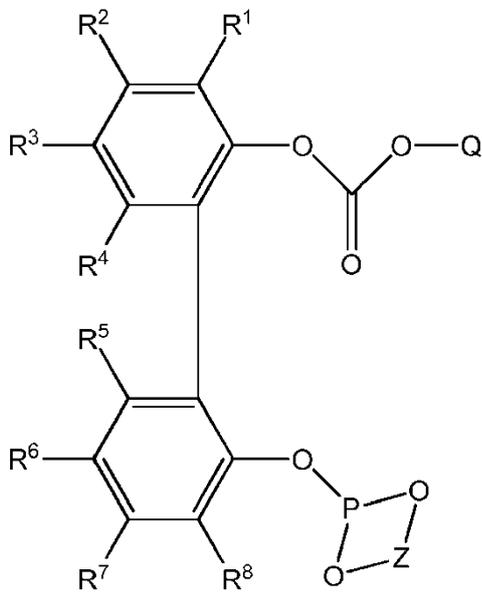
REIVINDICACIONES

1.- Compuesto que presenta una de ambas estructuras generales I o II:



I

5



II

siendo seleccionados

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, halógeno, COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-

arilo-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂; -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

siendo seleccionados X e Y respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

- 5 -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₁-C₁₂)-alquil(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -(C₄-C₂₀)-heteroarilo, -(C₄-C₂₀)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₅-C₈)-cicloalquilo, -(C₄-C₂₀)-aril-CO-(C₆-C₂₀)-arilo,

siendo seleccionado Z a partir de:

- 10 -(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₁-C₁₂)-alquil(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₄-C₂₀)-heteroaril-, -(C₆-C₂₀)-aril-CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo-;

siendo seleccionado Q a partir de:

-(C₁-C₁₈)-alquilo, -(C₁-C₁₂)-alquil-(C₁-C₂₀)-arilo, -(C₁-C₁₈)-alquilo halogenado, -NH-(C₁-C₁₈)-alquilo,

pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo- y heteroarilo.

- 15 2.- Compuesto según la reivindicación 1,

siendo seleccionados X e Y respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -(C₄-C₂₀)-heteroarilo, -(C₄-C₂₀)-heteroaril-(C₁-C₁₂)-alquilo.

- 20 3.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 2,

siendo seleccionado Z a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo-, -(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₁-C₁₂)-alquilo-, -(C₆-C₂₀)-aril-CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₁-C₁₂)-alquil-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo-.

- 4.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3,

- 25 siendo seleccionado Q a partir de:

-(C₁-C₁₂)-alquilo-, -(C₁-C₃)-alquil-(C₁-C₆)-arilo, -(C₁-C₁₈)-alquilo halogenado, -NH-(C₁-C₈)-alquilo.

- 30 5.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo seleccionados R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

6.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, representando X e Y los mismos restos.

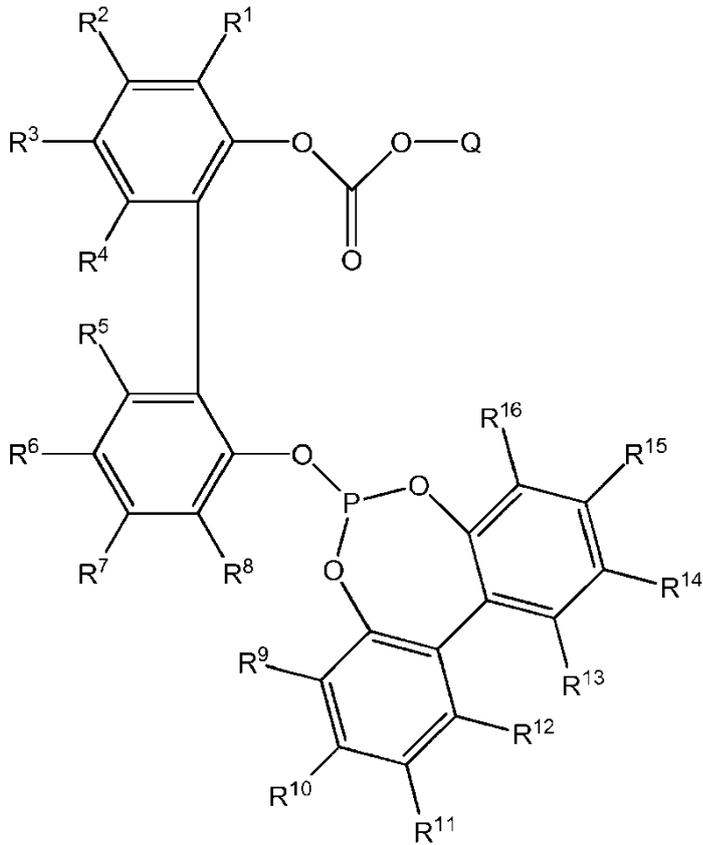
7.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, representando R³ y R⁶ -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

8.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, representando R³ y R⁶ -OMe.

9.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8, representando R¹ y R⁸ -(C₁-C₁₂)-alquilo.

- 35 10.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9, representando R¹ y R⁸ *terc*-butilo.

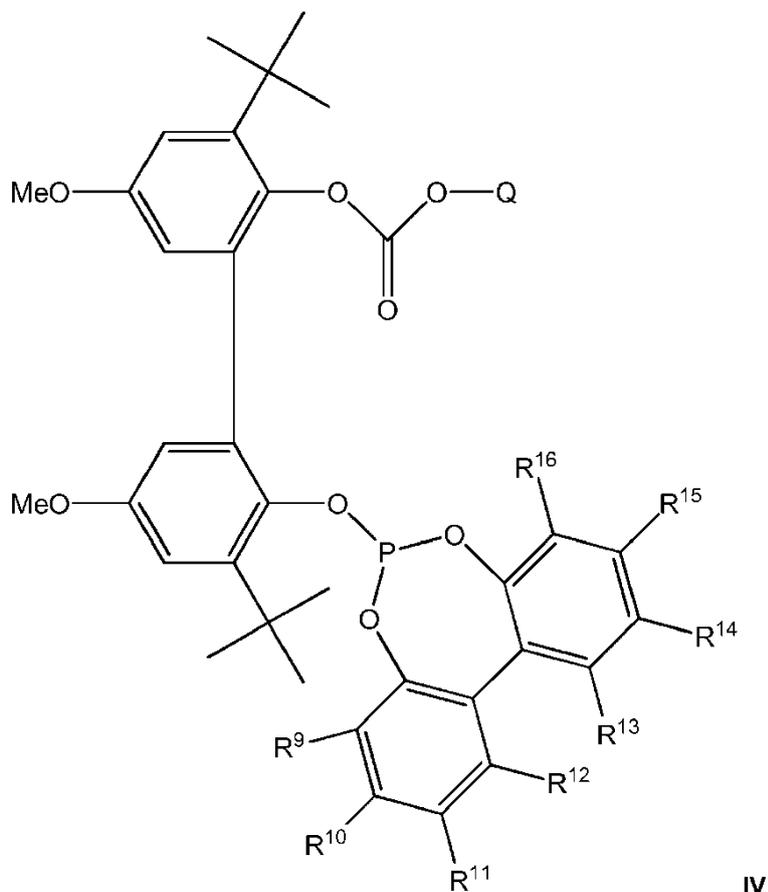
11.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 10, que presenta las estructuras generales III:



III

- 5 siendo seleccionados R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

12.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 11, que presenta las siguientes estructuras generales IV:



5 siendo seleccionados R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} respectivamente, de modo independiente entre sí, a partir de:

-H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -halógeno, -COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -(C₆-C₂₀)-aril-CON[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂.

13.- Complejo que comprende:

10 - un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 12,

- un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

14.- Empleo de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

15.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

15 a) disposición de una olefina,

b) adición de un complejo según la reivindicación 13, o de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 12 y una sustancia que presenta un átomo metálico seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,

c) alimentación de H₂ y CO,

d) calentamiento de la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar la olefina para dar un aldehído.