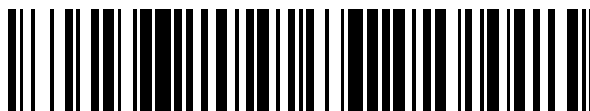


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 365**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

C07B 41/06 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014** **E 14196187 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 3029048**

54 Título: **Bisfosfitos que presentan un componente de ala de bifenol asimétrico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DYBALLA, KATRIN MARIE;
FRANKE, ROBERT;
FRIDAG, DIRK;
BÖRNER, ARMIN y
SELENT, DETLEF

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 626 365 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

Bisfosfitos que presentan un componente de ala de bifenol asimétrico

La invención se refiere a bisfosfitos que presentan al menos un componente de ala de bifenol asimétrico. Por lo demás, a su empleo como ligandos en la hidroformilación.

- 5 Un bisfosfito presenta un componente central, el denominado esqueleto, y dos componentes de ala, que están unidos al componente central a través del átomo de P. Ambos componentes de ala pueden ser iguales, o también diferentes en este caso.

10 Las reacciones entre compuestos olefinicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar un aldehído más rico en un átomo de C 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 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.

15 Toda composición activa catalíticamente tiene sus preferencias específicas. Por lo tanto, según substancia de empleo y producto objetivo se pueden emplear diferentes composiciones activas catalíticamente.

20 Las patentes US 4 694 109 y US 4 879 416 describen ligandos bisfosfina y su empleo en la hidroformilación de olefinas a bajas presiones de gas de síntesis. Especialmente en la hidroformilación de propeno, con ligandos de este tipo se alcanzan actividades elevadas. En el documento WO 95/30680 se dan a conocer ligandos fosfina bidentados y su empleo en la catálisis, entre otras también en reacciones de hidroformilación.

En el documento DE 10 2006 058 682 A1 se dan a conocer bisfosfitos que presentan componentes de ala diferentes, pero simétricos, como por ejemplo el compuesto Ib de la página 8 del documento DE 10 2006 058 682 A1.

25 El documento WO2014/056733 da a conocer ligandos bisfosfito asimétricos, cuya asimetría es ocasionada por dos unidades [1,3,2]-dioxafosfepina substituidas diferentes. El documento WO2014/056733 da a conocer además complejos metálicos con tales ligandos, así como su empleo para la hidroformilación. El documento WO2008/071508 da a conocer ligandos bisfosfito asimétricos con estructura central de 2,2'-bisfenol, cuya asimetría es ocasionada por dos ciclofosfitos diferentes. Este documento da a conocer además complejos metálicos con tales ligandos y el empleo para la hidroformilación.

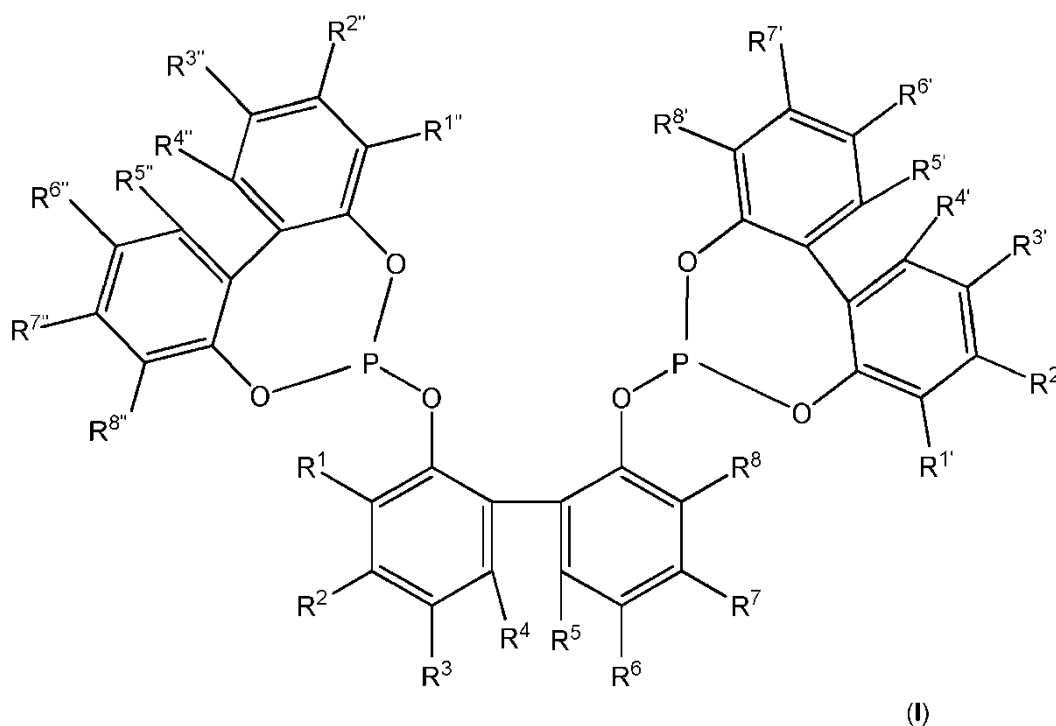
30 Aunque se conoce una pluralidad de ligandos y su empleo en la hidroformilación catalizada por rodio, es deseable desarrollar nuevos ligandos con propiedades mejoradas.

35 La invención tomaba como base poner a disposición bisfosfitos que presentaran propiedades ventajosas en la formilación frente a los bisfosfitos conocidos. La tarea consistía en especial en poner a disposición nuevos ligandos cuyo empleo condujera a rendimientos mejorados frente a bisfosfitos análogos estructuralmente, que presentan tres unidades bifenol. El rendimiento mejorado se debía realizar en al menos una olefina.

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

Compuesto que presenta la estructura general I:

40



seleccionándose

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ a partir de:

- 5 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

- 10 $R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{5''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$ a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo y arilo, y no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los cuatro pares de restos siguientes: $R^{1'}$ y $R^{8'}$, $R^{2'}$ y $R^{7'}$, $R^{3'}$ y $R^{6'}$, $R^{4'}$ y $R^{5'}$, y/o no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los cuatro pares de restos siguientes: $R^{1''}$ y $R^{8''}$, $R^{2''}$ y $R^{7''}$, $R^{3''}$ y $R^{6''}$, $R^{4''}$ y $R^{5''}$.

- 15 Mediante la característica "y no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los cuatro pares de restos siguientes: $R^{1'}$ y $R^{8'}$, $R^{2'}$ y $R^{7'}$, $R^{3'}$ y $R^{6'}$, $R^{4'}$ y $R^{5'}$ y / o no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los cuatro pares de restos siguientes: $R^{1''}$ y $R^{8''}$, $R^{2''}$ y $R^{7''}$, $R^{3''}$ y $R^{6''}$, $R^{4''}$ y $R^{5''}$ " se expresa que, en el caso de al menos uno de ambos componentes de ala de bifenol, se trata de un bifenol asimétrico. También existe la posibilidad de que ambos componentes de ala de bifenol sean simultáneamente asimétricos. En el caso de bifenoles asimétricos, ambos compuestos aromáticos no se pueden representar mediante un plano especular situado entre ellos.
- 20

Son admitidos los siguientes pares de restos, como por ejemplo:

$R^{1'}$ distinto a $R^{8'}$, $R^{2'}$ igual a $R^{7'}$, $R^{3'}$ igual a $R^{6'}$, $R^{4'}$ igual a $R^{5'}$,

$R^{1''}$ igual a $R^{8''}$, $R^{2''}$ igual a $R^{7''}$, $R^{3''}$ distinto a $R^{6''}$, $R^{4''}$ igual a $R^{5''}$.

25

O bien también pares de restos en los que más de solo un par es diferente, como por ejemplo:

R^{1a} distinto a R^{8a} , R^{2a} igual a R^{7a} , R^3 , distinto a R^{6a} , R^{4a} igual a R^{5a} ;

R^{1a} distinto a R^{8a} , R^{2a} distinto a R^{7a} , R^{3a} distinto a R^{6a} , R^{4a} igual a R^{5a} .

5 Se excluye únicamente el caso en el que los cuatro pares de restos representan el mismo resto por pares respectivamente:

R^{1a} igual a R^{8a} , R^{2a} igual a R^{7a} , R^{3a} igual a R^{6a} , R^{4a} igual a R^{5a} .

En este caso se trata de un bifenol simétrico.

Se aplica algo correspondiente para los restos con ".

10 (C_1-C_{12}) -alquilo y $O-(C_1-C_{12})$ -alquilo pueden no estar substituidos, o estar substituidos por uno o varios restos iguales o diferentes, que se seleccionan entre (C_3-C_{12}) -cicloalquilo, (C_3-C_{12}) -heterocicloalquilo, (C_6-C_{20}) -arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo.

15 (C_6-C_{20}) -arilo y $-(C_6-C_{20})$ -aril- (C_6-C_{20}) -arilo- pueden no estar substituidos, o estar substituidos por uno o varios restos iguales o diferentes respectivamente, que se seleccionan 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.

20 En el ámbito de la invención, la expresión $-(C_1-C_{12})$ -alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. En este caso se trata preferentemente de grupos $-(C_1-C_8)$ -alquilo- no substituidos de cadena lineal o ramificados, y de modo muy especialmente preferente grupos $-(C_1-C_6)$ -alquilo. 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-dimetilpropyl, 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.

25 Las explicaciones respecto a la expresión $-(C_1-C_{12})$ -alquilo se aplican también a 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.

30 Grupos $-(C_1-C_{12})$ -alquilo substituidos y grupos $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi substituidos, dependiendo de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios substituyentes. Los substituyentes se seleccionan 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.

35 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 con 5 a 12 átomos de carbono. Entre éstos cuentan ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, diclopentadecilo, norbornilo o adamantilo. Un ejemplo de un cicloalquilo substituido sería mentilo.

40 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. En los grupos heterocicloalquilo, a diferencia de los grupos cicloalquilo, 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 se seleccionan preferentemente entre $-O-$, $-S-$, $-N-$, $-N(=O)-$, $-C(=O)-$ o $-S(=O)-$. Son ejemplos de grupos $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurilo, tetrahidropirano y dioxano.

45 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. Éstos presentan 6 a 20 átomos de anillo, de modo especialmente preferente 6 a 14 átomos de anillo, en especial 6 a 10 átomos de anillo. Arilo representa preferentemente $-(C_6-C_{10})$ -

arilo y $-(C_6-C_{10})\text{-aril-(}C_6-C_{10}\text{)-arilo-}$. Arilo representa en especial fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antraceno, fenantrenilo, naftaceno, crisenilo, pirenilo, coronenilo. Arilo representa en especial fenilo, naftilo y antraceno.

5 En dependencia del tamaño de anillo, los grupos $-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$ y los grupos $-(C_6-C_{20})\text{-aril-(}C_6-C_{20}\text{)-arilo}$ sustituidos pueden presentar uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes. Estos sustituyentes se seleccionan preferentemente de modo independiente entre sí entre -H, $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$, $-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$, -halógeno (como Cl, F, Br, I), $-\text{COO-(}C_1-C_{12}\text{)-alquilo}$, $-\text{CONH-(}C_1-C_{12}\text{)-alquilo}$, $-(C_6-C_{20})\text{-aril-CON}[(C_1-C_{12})\text{-alquilo}]_2$, $-\text{CO-(}C_1-C_{12}\text{)-alquilo}$, $-\text{CO-(}C_6-C_{20}\text{)-arilo}$, -COOH, -OH, $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{NO}_2$, -CN, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}[(C_1-C_{12})\text{-alquilo}]_2$.

10 Grupos $-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$ y grupos $-(C_6-C_{20})\text{-aril-(}C_6-C_{20}\text{)-arilo}$ sustituidos son preferentemente grupos $-(C_6-C_{10})\text{-arilo}$ sustituidos y grupos $-(C_6-C_{10})\text{-aril-(}C_6-C_{10}\text{)-arilo}$ sustituidos, en especial fenilo sustituido o naftilo sustituido, o antraceno sustituido. Grupos $-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$ sustituidos portan uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, seleccionados entre grupos $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-(C_1-C_{12})\text{-alcoxi}$.

En una forma de realización, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ se seleccionan a partir de:

15 -H, $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$, -S-alquilo, -S-arilo.

En una forma de realización, $R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}$ se seleccionan a partir de:

-H, $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$, -S-alquilo, -S-arilo.

En una forma de realización, $R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{5''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$ se seleccionan a partir de:

-H, $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$, -S-alquilo, -S-arilo.

20 En una forma de realización, $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ se seleccionan a partir de:

-H, $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$.

En una forma de realización, $R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}$ se seleccionan a partir de:

-H, $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$.

En una forma de realización, $R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{5''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$ se seleccionan a partir de:

25 -H, $-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_1-C_{12})\text{-alquilo}$, $-O-(C_6-C_{20})\text{-arilo}$.

En una forma de realización, $R^1, R^{1'}$ y $R^{1''}$ representan el mismo resto, y $R^8, R^{8'}$ y $R^{8''}$ representan el mismo resto.

En una forma de realización, $R^{1'}$ y $R^{8'}$ no representan el mismo resto, y $R^{1''}$ y $R^{8''}$ no representan el mismo resto.

30 En una forma de realización, ambos restos de al menos uno o de los cuatro pares de restos siguientes no representan el mismo resto: $R^{1'}$ y $R^{8'}$, $R^{2'}$ y $R^{7'}$, $R^{3'}$ y $R^{6'}$, $R^{4'}$ y $R^{5'}$, y ambos restos de al menos uno de los cuatro pares de restos siguientes no representan el mismo resto: $R^{1''}$ y $R^{8''}$, $R^{2''}$ y $R^{7''}$, $R^{3''}$ y $R^{6''}$, $R^{4''}$ y $R^{5''}$.

En una forma de realización, ambos restos de al menos uno o de los cuatro pares de restos siguientes no representan el mismo resto: $R^{1'}$ y $R^{8'}$, $R^{2'}$ y $R^{7'}$, $R^{3'}$ y $R^{6'}$, $R^{4'}$ y $R^{5'}$, y ambos restos de los cuatro pares de restos siguientes representan el mismo resto: $R^{1''}$ y $R^{8''}$, $R^{2''}$ y $R^{7''}$, $R^{3''}$ y $R^{6''}$, $R^{4''}$ y $R^{5''}$.

35 En una forma de realización, al menos uno de los cuatro restos citados se diferencia de los otros restos: $R^{1'}$, $R^{8'}$, $R^{1''}$, $R^{8''}$.

En una forma de realización, al menos uno de los cuatro restos citados se diferencia de los otros restos: $R^{2'}$, $R^{7'}$, $R^{2''}$, $R^{7''}$.

En una forma de realización, al menos uno de los cuatro restos citados se diferencia de los otros restos: $R^{3'}$, $R^{6'}$, $R^{3''}$, $R^{6''}$.

En una forma de realización, al menos uno de los cuatro restos citados se diferencia de los otros restos: $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{4''}$, $R^{5''}$.

5 En una forma de realización, los tres restos de los siguientes grupos ternarios representan el mismo resto:

R^1 igual a $R^{1'}$ igual a $R^{1''}$,

R^2 igual a $R^{2'}$ igual a $R^{2''}$,

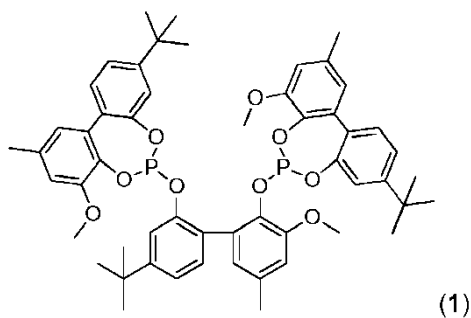
R^3 igual a $R^{3'}$ igual a $R^{3''}$,

R^4 igual a $R^{4'}$ igual a $R^{4''}$,

10 R^5 igual a $R^{5'}$ igual a $R^{5''}$,

R^6 igual a $R^{6'}$ igual a $R^{6''}$.

En una forma de realización, el compuesto presenta las fórmulas (1):



15 Además de los compuestos, también se reivindica un complejo que comprenda estos compuestos:

Complejo que comprende:

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

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

20 Véase a tal efecto R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803; página 5688 esquema 12 "General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst", y citas bibliográficas indicadas en el mismo, 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 otros, página 48 y siguientes, página 233 y siguientes, y citas bibliográficas indicadas en el mismo, así como K.D. Wiese y D. Obst en Top. Organomet. Chem. 2006, 18, 1-13; editorial Springer Berlin Heidelberg 2006, página 6 y siguientes, así como citas bibliográficas indicadas en el mismo.

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

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

Del mismo modo se reivindica el procedimiento en el que se emplea el compuesto como ligando en un complejo ligando-metal para la reacción de una olefina para dar un aldehído.

Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- a) disposición de una olefina,
 - 5 b) adición de un complejo descrito anteriormente,
o de un compuesto descrito anteriormente 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.
- 10 En este caso, los pasos de procedimiento a) a d) se pueden efectuar en cualquier orden.

En este caso, también se puede emplear un exceso de ligandos, y cada ligando no está contenido forzosamente enlazado en forma de un complejo ligando-metal, sino como ligando libre en la mezcla de reacción.

La reacción se lleva a cabo en condiciones habituales.

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

- 20 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, 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 o la trimerización de butenos (tetrapropeno o tributeno), tetradecenos, hexadecenos, la mezcla de olefinas C₁₆-
25 producida en la tetramerización de butenos (tetrabutano), así como mezclas de olefinas obtenidas mediante cooligomerización de olefinas con diferente número de átomos de carbono (preferentemente 2 a 4).

A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de ejemplos de realización y una figura.

- 30 La figura 1 muestra una instalación de reacción en la que se puede llevar a cabo la reacción de copulación para dar los correspondientes biarilos asimétricos. La instalación comprende un cátodo de níquel (1) y un ánodo de diamante dopado con Boro (BDD) sobre silicio (5). La instalación se puede enfriar con ayuda de la camisa de refrigeración (3). En este caso las flechas indican el sentido de flujo del agua de refrigeración. El espacio de reacción está cerrado con un tapón de teflón (2). La mezcla de reacción se entremezcla por medio de una varilla agitadora magnética (7). En el lado anódico se cierra la instalación mediante tornillos de apriete (4) y sellados (6).

Analítica

- 35 Cromatografía

- 40 Las separaciones preparativas por cromatografía de líquidos vía "cromatografía flash" se llevaron a cabo con una presión máxima de 1,6 bar en gel de sílice 60 M (0,040-0,063 mm) de la firma Macherey-Nagel GmbH & Co, Düren. Las separaciones sin carga de presión se llevaron a cabo en gel de sílice Geduran Si 60 (0,063-0,200 mm) de la firma Merck KGaA, Darmstadt. Los disolventes empleados como eluyentes (acetato de etilo (técnico), ciclohexano (técnico)) se purificaron previamente por destilación en el evaporador rotatorio. Para la cromatografía en capa fina (DC) se emplearon placas acabadas de PSC de gel de sílice 60 F254 de la firma Merck KGaA, Darmstadt. Los valores de R_f se indican en dependencia de la mezcla de agentes eluyentes empleados. Para el teñido de las placas de DC se empleó una disolución de ácido cerio-molibdatofosfórico como reactivo de inmersión. Reactivo ácido cerio-

molibdatofosfórico: 5,6 g de ácido molibdato fosfórico, 2,2 g de sulfato de cerio (IV) tetrahidrato y 13,3 g de ácido sulfúrico concentrado en 200 ml de agua.

Cromatografía de gases (GC/GCMS)

- 5 Las investigaciones por cromatografía de gases (GC) de mezclas de productos y sustancias puras se efectuó con ayuda del cromatógrafo de gases GC-2010 de la firma Shimadzu, Japón. Se mide en una columna capilar de cuarzo HP-5 de la firma Agilent Technologies, USA (longitud: 30 m; diámetro interno: 0.25 mm; grosor de película de la fase estacionaria unida mediante enlace covalente: 0.25 μm ; gas soporte: hidrógeno; temperatura de inyector: 250 °C; temperatura de detector: 310 °C; programa: método "duro": 50 °C de temperatura inicial durante 1 minuto, tasa de calefacción: 15 °C/min, 290 °C de temperatura final durante 8 minutos). Los espectros de masas por cromatografía
- 10 de gases (GCMS) de mezclas de productos y sustancias puras se registraron con ayuda del cromatógrafo de gases GC-2010, combinado con el detector de masas GCMS-QP2010 de la firma Shimadzu, Japón. Se midió en una columna capilar de cuarzo HP-1 de la firma Agilent Technologies, USA (longitud: 30 m; diámetro interno: 0.25 mm; grosor de película de la fase estacionaria unida mediante enlace covalente: 0.25 μm ; gas soporte: hidrógeno; temperatura de inyector: 250 °C; temperatura de detector: 310 °C; programa: método "duro": 50 °C de temperatura
- 15 inicial durante 1 minuto, tasa de calefacción: 15 °C/min, 290 °C de temperatura final durante 8 min; GCMS: temperatura de la fuente de iones: 200 °C).

Puntos de fusión

Los puntos de fusión se midieron con ayuda del aparato de determinación de punto de fusión SG 2000 de la firma HW5, Mainz, y no están corregidos.

20 Análisis elemental

Los análisis elementales se elaboraron en el departamento analítico del Instituto de Química Orgánica de la Universidad Johannes Gutenberg Mainz en un Vario EL Cube de la firma Foss-Heraeus, Haunau.

Espectrometría de masas

- 25 Todas las medidas de ionización por electrospray (ESI+) se llevaron a cabo en un QToF Ultima 3 de la firma Waters Micromasses, Milford, Massachusetts. Los espectros de masas EI, así como los espectros EI de alta resolución, se midieron en un aparato de campo sectorial de tipo MAT 95 XL de la firma ThermoFinnigan, Bremen.

Espectroscopía NMR

- 30 Las investigaciones por espectroscopía NMR se llevaron a cabo en espectrómetros de resonancia multinuclear de tipo AC 300 o AV II 400 de la firma Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe. Como disolvente se empleó CDCl_3 . Los espectros de ^1H y ^{13}C se calibraron según el contenido residual de disolvente no deuterizado según el mapa de disolventes de NMR de la firma Cambridge Isotopes Laboratories, USA. La asignación de las señales de ^1H y ^{13}C se efectuó parcialmente con ayuda de espectros de ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^1H -NOESY, ^1H , ^{13}C -HSQC y ^1H , ^{13}C -HMBC. Los desplazamientos químicos se indican como valores de δ en ppm. Para las multiplicidades de las señales de NMR se emplearon las siguientes abreviaturas: s (singlete), bs (singlete ancho), d (doblete), t (triplete), q (cuadruplete), m (multiplete), dd (doblete de doblete), dt (doblete de triplete), tq (triplete de cuadruplete). Todas las constantes de copulación J se indicaron con el número de enlaces incluidos en hercios (Hz). La numeración indicada en la asignación de señal corresponde a la numeración indicado en el esquema de fórmula, que no debe coincidir con la nomenclatura IUPAC.
- 35

Prescripciones generales de trabajo

- 40 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).

Síntesis de bifenoles asimétricos

Los bifenoles asimétricos se obtuvieron mediante un procedimiento electroquímico mediante copulación de dos fenoles, que se diferencian en su potencial de oxidación. A tal efecto, véase también B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, "Metall- und reagensfreie hochselektive anodische Kreuzkupplung von Phenolen", *Angew. Chem.*, 2014, DOI: 10.1002/ange.201400627.

5 Prescripción de trabajo general:

La reacción de copulación se llevó a cabo en una instalación como se representa en la figura 1. Se disuelven 5 mmoles del primer fenol, con un potencial de oxidación E_{Ox1} , con 15 mmoles del segundo fenol, con un potencial de oxidación E_{Ox2} , en las cantidades indicadas en la siguiente tabla 1 en 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropanol (HFIP) y MeOH, o en ácido fórmico y MeOH. La electrólisis se efectúa por vía galvanostática. La camisa externa de la pila electrolítica se tempera a aproximadamente 10°C a través de un termostato, mientras que la mezcla de reacción se agita y se calienta a 50°C con ayuda de un baño de arena. Una vez concluida la electrólisis, el contenido celular se traslada con tolueno a un matraz de cuello redondo de 50 ml, y se elimina el disolvente bajo presión reducida en el evaporador rotatorio a 50 °C, 200-70 mbar. El educto no transformado se recupera por medio de destilación de vía corta (100 °C, 10⁻³ mbar).

15 Material de electrodo

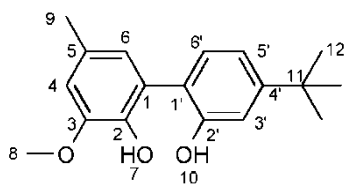
| | |
|---------|-----------------------------------------|
| Ánodo: | Diamante dopado con boro (BDD) sobre Si |
| Cátodo: | Red de Ni |

Condiciones de electrólisis:

| | |
|------------------------------------------|---------------------------------|
| Temperatura [T]: | 50 °C |
| Intensidad de corriente [I]: | 15 mA |
| Densidad de corriente [j]: | 2.8 mA/cm ² |
| Cantidad de carga [Q]: | 2 F/mol de componente en exceso |
| Tensión de sujeción [U _{max}]: | 3-5 V |

20 La síntesis de bifenoles se efectuó según la prescripción de trabajo general descrita anteriormente, y en una instalación de reacción como se representa en la figura 1.

2,2'-dihidroxi-3-metoxi-5-metil-4'-(dimetiletil)bifenilo



25 Se disuelven 0,69 g (5 mmol, 1,0 equiv.) de 4-metilguajacol y 2,25 g (15 mmol, 3,0 equiv.) de 3-terc-butilfenol en 33 mL de 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropanol (HFIP), se añaden 0,68 g de metilsulfato metiloltrietilamónico (METS), y se traslada el electrolito a la pila electrolítica. Tras la electrólisis se elimina el disolvente, así como cantidades de educto

no transformadas, bajo presión reducida, el producto crudo se purifica en gel de sílice 60 como "cromatografía flash" en eluyente 4 : 1 (ciclohexano : acetato de etilo), y se obtiene el producto como sustancia sólida incolora.

Rendimiento: 808 mg (63%, 3,1 mmoles)

GC (Método *duro*, HP-5): $t_R = 13,97$ min

5 $R_f(\text{CH:EE} = 4:1) = 0,29$

$m_p = 160,3$ °C (recristalizado a partir de DCM/CH)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 1,37$ (s, 9H, 12-H), 2,36 (s, 3H, 9-H), 3,94 (s, 3H, 8-H), 6,25 (s, 1 H, 7-H), 6,48 (s, 1 H, 10-H), 6,75 (d, 1 H, 6-H), 6,79 (d, 1 H, 4-H), 7,08 (dd, 1 H, 5'-H), 7,12 (d, 1H, 3'-H), 7,27 (d, 1 H, 6'-H);

Acoplamiento: $^4J_{4-H,6-H} = 1,7$ Hz; $^3J_{5'-H,6'-H} = 8,0$ Hz; $^4J_{3'-H,5'-H} = 1,7$ Hz;

10 $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 21,24$ (C-9), 31,31 (C-12), 34,58 (C-11), 56,15 (C-8), 110,79 (C-4), 114,94 (C-3'), 118,30 (C-5'), 122,37 (C-1'), 123,88 (C-1), 123,94 (C-6), 130,45 (C-6'), 130,53 (C-4'), 139,24 (C-5), 146,32 (C-3), 152,91 (C-2'), 153,13 (C-2).

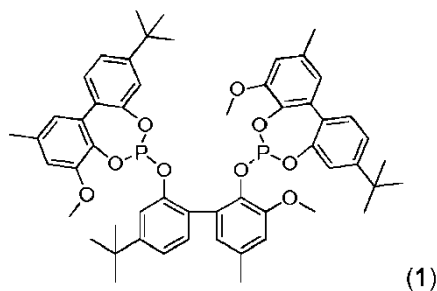
HRMS para $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (ESI+) $[\text{M}+\text{Na}^+]$: calculado: 309,1467, hallado: 309,1466

MS (EI, GCMS): m/z (%): 242 (100) $[\text{M}]^+$, 227 (38) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

15 Análisis elemental para $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$: calculado: 75,50%, H: 7,74%, hallado: C: 75,41%, H: 7,72%.

Síntesis de ligandos

6,6'-((4'-((*tert*-butil)-3-metoxi-5-metil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil)bis(oxi))bis(9-(*tert*-butil)-4-metoxi-2-metildibenzo-[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina).



20 Se mezcló una disolución de 4'-((*tert*-butil)-3-metoxi-5-metil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,274 g; 0,957 mmoles) en THF (10 ml) con una disolución de dos equivalentes de *n*-butillitio en hexano (3,59 ml) a -20 °C, la mezcla obtenida se agitó 20 min a esta temperatura, y después se añadió una disolución de 9-(*tert*-butil)-6-cloro-4-metoxi-2-metildibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina (0,792 g; 2,258 mmoles) en THF (11 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante la noche, y el disolvente se eliminó en vacío. Se añadió tolueno (25 ml), y se filtró la susensión resultante. El filtrado se filtró varias veces sobre gel de sílice, y el disolvente se eliminó en vacío. El producto sólido obtenido se secó durante 3 horas a 50 °C / 0,1 mbar.

25

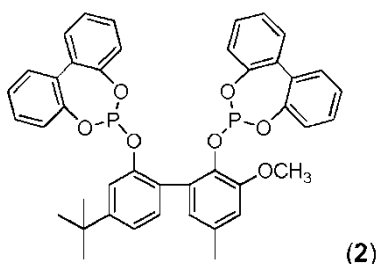
Rendimiento: 0,856 g (0,936 mmol; 98 %).

Análisis elemental (calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{O}_9\text{P}_2 = 915,01$ g/ mol) C 70,67 (70,88); H 6,52 (6,61); P 6,69 (6,77) %.

$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): 141,9 (d, $J_{\text{PP}} = 7,8$ Hz); 142,2 (d, $J_{\text{PP}} = 7,8$ Hz); 145,1 (d, $J_{\text{PP}} = 7,8$ Hz); 145,2 (d, $J_{\text{PP}} = 7,8$ Hz) ppm.

30 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 1,22-1,33 (dd, 18 H); 1,37 (m, 9 H); 2,42 (m, 9 H); 3,81-3,88 (dd, 6 H); 4,02 (s, 3 H); 6,79-6,85 (m, 3 H, H_{arom}); 6,88 (m, 2 H, H_{arom}); 6,90-6,98 (m, 1 H, H_{arom}); 6,95 (m, 1 H, H_{arom}); 7,00-7,05 (m, 1 H, H_{arom}); 7,20-7,35 (m, 4 H, H_{arom}); 7,37-7,44 (m, 3 H, H_{arom}) ppm.

6,6'-((4'-((*tert*-butil)-3-metoxi-5-metil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil)bis(oxi))didibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina.



Se mezcló una disolución de 4'-(*tert*-butil)-3-metoxi-5-metil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,489 g; 1,708 mmoles) en tolueno (12 ml) con piridina (0,389 g; 3,844 mmoles), y la mezcla obtenida se añadió a 3°C gota a gota a una disolución de 6-clorodibenzo [*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina (0,942 g; 3,758 mmoles) en tolueno (12 ml). La mezcla de reacción se agitó durante la noche y después se filtró. El filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad, y el producto sólido obtenido se secó a 50 °C / 0,1 mbar. La sustancia remanente se purificó mediante cromatografía en columna (hexano/tolueno, 1:2, $R_f = 0,3$). Rendimiento: 0,738 g (1,032 mmoles; 58 %).

Análisis elemental (calculado para $C_{42}H_{36}O_7P_2 = 714,69$ g/ mol) C 70,59 (70,58); H 5,28 (5,08); P 8,85 (8,67) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 144,3 (d, $J_{PP} = 9,1$ Hz); 148,1 (d, $J_{PP} = 9,1$ Hz) ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): 1,51 (m, 9 H); 2,45 (m, 3 H); 4,06 (s, 3 H); 6,80-6,87 (m, 3 H, H_{arom}); 6,98-7,03 (m, 2 H, H_{arom}); 7,03-7,05 (m, 1 H, H_{arom}); 7,28-7,35 (m, 8 H, H_{arom}); 7,35-7,38 (m, 1 H, H_{arom}); 7,38-7,43 (m, 2 H, H_{arom}); 7,46-7,54 (m, 4 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 21,5; 57,0; 113,8; 118,4 (d, $J_{CP} = 10,1$ Hz); 121,8; 122,5 (d, $J_{CP} = 14,1$ Hz); 124,9; 125,5 (d, $J_{CP} = 17,3$ Hz); 127,9; 128,7; 129,4; 129,4 (d, $J_{CP} = 16,8$ Hz); 130,1 (d, $J_{CP} = 16,1$ Hz); 131,3; 131,5; 131,6; 132,0; 134,4; 138,0; 149,5 (d, $J_{CP} = 4,8$ Hz); 149,7 (d, $J_{CP} = 4,4$ Hz); 149,8 (d, $J_{CP} = 7,0$ Hz); 151,2 (d, $J_{CP} = 3,2$ Hz); 153,4 ppm.

Prescripción de trabajo para los ensayos de catálisis

La hidroformilación se llevó a cabo en un autoclave de 200 ml equipado con mantenimiento de presión, medida de flujo gaseoso, agitador de gasificación y pipeta de presión de la firma Premex Reactor AG, Lengau, Suiza. Para la minimización de una influencia de humedad y oxígeno se secó el tolueno utilizado como disolvente con cetil sodio y se destiló bajo argón. Los substratos empleados como substrato 1-octeno (Aldrich), *cis/trans*-2-penteno (Aldrich) y *n*-octenos (Oxeno GmbH, mezcla de isómeros de octeno constituida por 1-octeno: ~3 %; *cis+trans*-2-octeno: ~49%; *cis+trans*-3-octeno: ~29%; *cis+trans*-octeno-4: ~16%; octenos isómeros estructurales: ~3 %) se calentaron varias horas sobre sodio a reflujo, y se destilaron bajo argón.

Para los ensayos se cargaron en el autoclave bajo atmósfera de argón las siguientes disoluciones de rodio en forma de [(acac)Rh(COD)] (acac = anión acetilacetato; COD = 1,5-ciclooctadieno) (OMG AG & Co. KG, Hanau, DE) como precursor de catalizador en tolueno: para ensayos con 100 ppm-m de rodio 10 ml de una disolución 4,31 milimolar, para 40 ppm-m la misma cantidad de una disolución diluida correspondientemente. A continuación se añadió la cantidad correspondiente de compuesto de fosfito disuelto en tolueno, por regla general 2 a 5 equivalentes de ligando por rodio. Mediante adición de tolueno adicional (se determinó la masa total de tolueno para el análisis por GC, véase más abajo) se ajustó el volumen inicial de la disolución de catalizador a a) 41,0 ml ajustados con adición prevista de 15 ml de olefina a través de la pipeta de presión (1-octeno, *n*-octenos y ensayos con concentración elevada de 2-penteno), o b) 51,9 ml ajustados con adición prevista de 4,1 ml de 2-penteno. Se determinó la masa de tolueno introducida en cada caso. Pesadas de olefinas: 1-octeno (10,62 g; 94,64 mmoles), *n*-octenos (10,70 g; 95,35 mmoles), 2-penteno 9,75 g; 139,00 mmoles. Se calentó el autoclave a las temperaturas indicadas en cada caso a una presión gaseosa total (gas de síntesis: Linde; H_2 (99,999%): CO (99,997%) = 1:1) de a) 42 bar para una presión final de 50 bar, b) 12 bar para la presión final de 20 bar, y c) 7 bar para una presión final de 10 bar bajo agitación (1500 U/min). Una vez alcanzada la temperatura de reacción se aumentó la presión de gas de síntesis a a) 48,5 bar para una presión final de 50 bar, b) 19,5 bar para una presión final de 20 bar, y c) 9,5 bar para una presión final de 10 bar, y se añadió la (mezcla de) olefina indicada en la tabla respectivamente, con una sobrepresión de aproximadamente 3 bar ajustada en la pipeta de presión. La reacción se llevó a cabo a presión constante de 50, 20, o bien 10 bar respectivamente (regulador de presión posterior de la firma Bronkhorst, NL) durante 4 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se enfrió el autoclave a temperatura ambiente, se descomprimió bajo agitación y se lavó con argón. En cada caso se extrajo 1 ml de mezclas de reacción inmediatamente tras desconexión del agitador, se diluyó con 5 ml de pentano y se analizó mediante cromatografía de gases: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 μm . La determinación cuantitativa de olefina residual y aldehído se efectuó frente al disolvente tolueno como patrón interno.

Resultados de los ensayos de catálisis

Disolvente: tolueno

Rto.: rendimiento

p = presión en [bar]

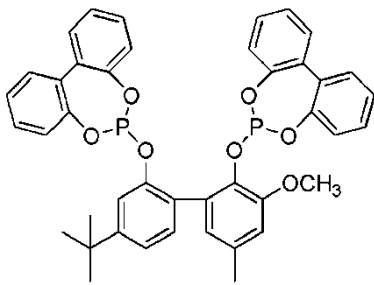
T = temperatura en [°C]

5 t = tiempo en [h]

[Rh] = concentración de rodio en [ppm]

L/Rh = proporción de ligando respecto a rodio

Como ligando comparativo se empleó el ligando 2.



(2)

10 El compuesto según la invención está caracterizado con *.

Tabla 1: 1-octeno

| Ligando | p (bar) | T (°C) | t (h) | [Rh] (ppm) | L/Rh | Rto. (%) |
|---------|---------|--------|-------|------------|------|----------|
| 1* | 50 | 100 | 4 | 40 | 2 | 91 |
| 2 | 50 | 100 | 4 | 40 | 2 | 90 |

15 Como se puede extraer de la tabla 1, los rendimientos de ligando 2, ya muy buenos, se pudieron aumentar de nuevo.

Tabla 2: 2-penteno

| Ligando | p (bar) | T (°C) | t (h) | [Rh] (ppm) | L/Rh | Rto. (%) |
|---------|---------|--------|-------|------------|------|----------|
| 1* | 20 | 120 | 4 | 100 | 2 | 98 |
| 2 | 20 | 120 | 4 | 100 | 2 | 93 |

20 Como se puede extraer de la tabla 2, los rendimientos de ligando 2, ya muy buenos, se pudieron aumentar de nuevo de manera perceptible.

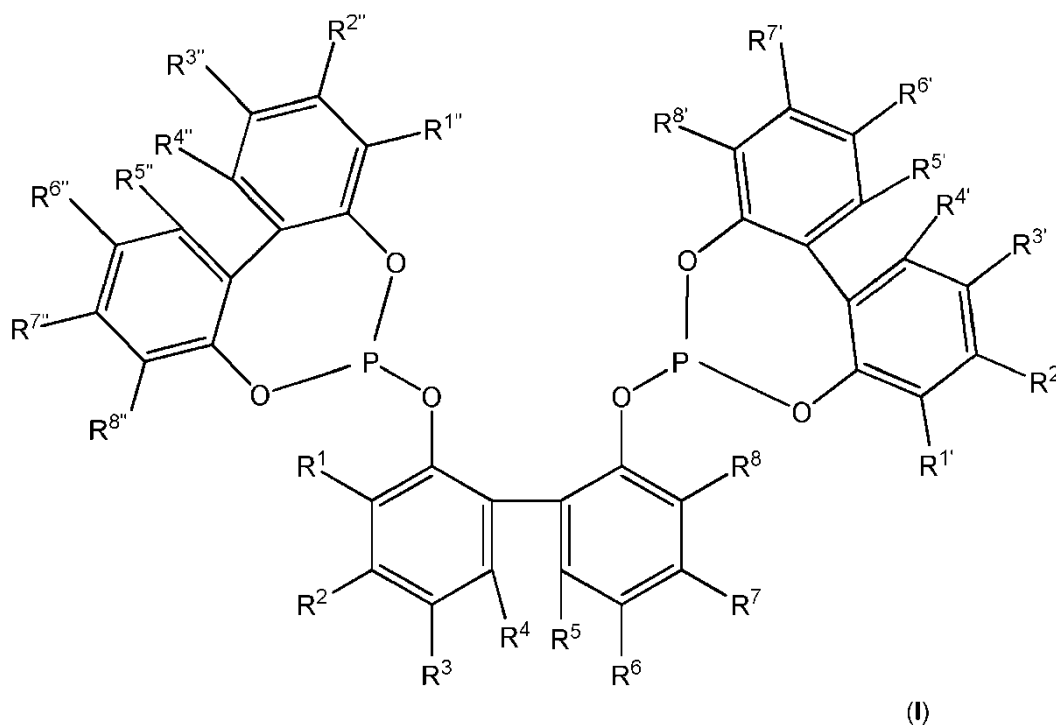
Como muestran los resultados de los ensayos, la tarea planteada se soluciona mediante los compuestos según la invención.

5 Se ha conseguido por primera vez generar un bisfosfito que presenta un componente de ala de bifenol asimétrico y muy buenas propiedades de hidroformilación. Tales estructuras concretas y ligandos de tal naturaleza eran completamente desconocidos e inaccesibles hasta la fecha.

10 Estos bisfosfitos presentan una asimetría novedosa. En este caso, lo especial es la asimetría dentro del componente de ala de bifenol, que conduce a bisfosfitos asimétricos. Por consiguiente, desde el punto de vista estructural, estos bisfosfitos asimétricos son completamente diferentes a los bisfosfitos descritos en el estado de la técnica, en los que se generan ligandos bisfosfito asimétricos mediante una disposición determinada de componentes bifenol simétricos, diferenciándose, a modo de ejemplo, ambos componentes de ala, pero siendo simétricos en sí los componentes aislados (componente central y componentes de ala).

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto, que presenta la estructura general I:



5

seleccionándose

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ a partir de:

10 -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, , -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

$R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{5'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{5''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$ a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₆-C₂₀)-arilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, COO-(C₁-C₁₂)-alquilo, CONH-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₁-C₁₂)-alquilo, -CO-(C₆-C₂₀)-arilo, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-alquilo]₂;

15 pudiendo estar substituidos los citados grupos alquilo y arilo como sigue:

grupos (C₁-C₁₂)-alquilo substituidos y grupos -(C₁-C₁₂)-alcoxi substituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios substituyentes; independientemente entre sí, los substituyentes se seleccionan entre (C₃-C₁₂)-cicloalquilo, (C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, (C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo;

20 grupos (C₆-C₂₀)-arilo y grupos -(C₆-C₂₀)-aril-(C₆-C₂₀)-arilo- substituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios substituyentes; independientemente entre sí, estos substituyentes se seleccionan entre -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;

25 y no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los cuatro pares de restos siguientes: $R^{1'}$ y $R^{8'}$, $R^{2'}$ y $R^{7'}$, $R^{3'}$ y $R^{6'}$, $R^{4'}$, y $R^{5'}$,

y/o no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los cuatro pares de restos siguientes: R^{1n} y R^{8n} , R^{2n} y R^{7n} , R^{3n} y R^{6n} , R^{4n} y R^{5n} .

2.- Compuesto según la reivindicación 1,

seleccionándose R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 a partir de:

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

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

seleccionándose $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ a partir de:

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

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

10 seleccionándose R^{1n} , R^{2n} , R^{3n} , R^{4n} , R^{5n} , R^{6n} , R^{7n} , R^{8n} a partir de:

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

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

seleccionándose R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 a partir de:

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

15 6.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5,

seleccionándose $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$, $R^{5'}$, $R^{6'}$, $R^{7'}$, $R^{8'}$ a partir de:

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

7.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6,

seleccionándose R^{1n} , R^{2n} , R^{3n} , R^{4n} , R^{5n} , R^{6n} , R^{7n} , R^{8n} a partir de:

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

8.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7,

representando R^1 , $R^{1'}$ y R^{1n} el mismo resto y representando R^8 , $R^{8'}$ y R^{8n} el mismo resto.

9.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8,

no representando $R^{1'}$ y $R^{8'}$ el mismo resto y no representando R^{1n} y R^{8n} el mismo resto.

25 10.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9,

no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los siguientes cuatro pares de restos: $R^{1'}$ y $R^{8'}$, $R^{2'}$ y $R^{7'}$, $R^{3'}$ y $R^{6'}$, $R^{4'}$ y $R^{5'}$,

y no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los siguientes cuatro pares de restos: R^{1n} y R^{8n} , R^{2n} y R^{7n} , R^{3n} y R^{6n} , R^{4n} y R^{5n} .

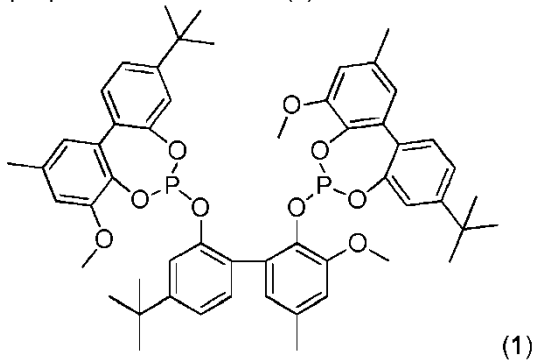
30 11.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8,

no representando el mismo resto ambos restos de al menos uno de los siguientes cuatro pares de restos: $R^{1'}$ y $R^{8'}$, $R^{2'}$ y $R^{7'}$, $R^{3'}$ y $R^{6'}$, $R^{4'}$ y $R^{5'}$,

y representando el mismo resto ambos restos de los siguientes cuatro pares de restos: $R^{1''}$ y $R^{8''}$, $R^{2''}$ y $R^{7''}$, $R^{3''}$ y $R^{6''}$, $R^{4''}$ y $R^{5''}$.

12.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 10,

que presenta las fórmulas (1):



5

13.- Complejo que comprende:

- 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.

10

15.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- 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,

15

- c) alimentación de H_2 y CO,
- d) calentamiento de la mezcla de reacción, haciéndose reaccionar la olefina para dar un aldehído.

Figura 1

