

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 643**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/09**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012** E 16164797 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018** EP 3070093

54 Título: **Nuevos compuestos de organofósforo a base de antracenotriol**

30 Prioridad:

**08.11.2011 DE 102011085883**

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

**14.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHRISTIANSEN, ANDREA;  
FRANKE, ROBERT;  
FRIDAG, DIRK;  
HESS, DIETER;  
KREIDLER, BURKARD;  
SELENT, DETLEF y  
BÖRNER, ARMIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 667 643 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 compuestos de organofósforo a base de antraceno-triol

La presente invención se refiere a bis- y trisfosfitos que contienen al menos un elemento estructural a base de antraceno-triol, así como a sus complejos metálicos, a la obtención, así como al empleo de bis- y trisfosfitos como compuestos multidentados en reacciones catalíticas.

Las reacciones entre compuestos de olefina, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos enriquecidos en un átomo de carbono son conocidas como hidroformilación, o bien oxidación. Como catalizadores en estas reacciones se emplean frecuentemente compuestos de los metales de transición del grupo VIII del sistema periódico de los elementos, en especial compuestos de rodio y cobalto. La hidroformilación con compuestos de rodio ofrece generalmente, en comparación con la catálisis con cobalto, la ventaja de una selectividad más elevada, y conduce a productos con un valor añadido más elevado. En la hidroformilación catalizada a través de rodio se emplean casi siempre composiciones que están constituidas por rodio, y preferentemente por compuestos de fósforo trivalentes como ligandos. Los ligandos conocidos son, a modo de ejemplo, compuestos de las clases de fosfinas, fosfitos y fosfonitos, con fósforo trivalente P<sup>III</sup> en cada caso. Se encuentra una buena sinopsis sobre el estado de hidroformilación de olefinas en B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996.

Por lo tanto, cada composición catalíticamente activa – a base de cobalto o rodio – tiene sus ventajas específicas. Según substancia de empleo y producto objetivo se emplean diferentes composiciones catalíticamente activas, como muestran los siguientes ejemplos. Si se trabaja con rodio y trifenilfosfina, se puede hidroformilar  $\alpha$ -olefinas a presiones más reducidas. Como ligando que contiene fósforo se emplea generalmente trifenilfosfina en exceso, siendo necesaria una proporción ligando/rodio elevada para aumentar la selectividad de la reacción para dar el producto de n-aldehído deseado desde el punto de vista comercial.

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

A modo de ejemplo en las solicitudes de patente US 4 169 861, US 4 201 714 y US 4 193 943, se describen bisfosfinas enlazadas con ferroceno como ligandos para la hidroformilación.

El inconveniente de ligandos fosfina bi- 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 a través de la técnica de reacción mediante tiempos de residencia elevados. Esto conduce a su vez a reacciones secundarias de los productos no deseadas.

Complejos de rodio-monofosfito en composiciones catalíticamente activas son apropiadas para la hidroformilación de olefinas ramificadas con dobles enlaces internos, pero la selectividad para compuestos oxidados en posición terminal es reducida. Por el documento EP 0 155 508 es conocido el empleo de monofosfitos substituidos con bisarileno en la hidroformilación catalizada con rodio de olefinas con impedimento estérico, por ejemplo isobuteno.

Composiciones catalíticamente activas a base de complejos de rodio-bisfosfito son apropiadas para la hidroformilación de olefinas lineales con dobles enlaces terminales e internos, produciéndose predominantemente productos hidroformilados en posición terminal. Por el contrario, las olefinas ramificadas con dobles enlaces internos se pueden hacer reaccionar solo en masa reducida. Estos fosfitos proporcionan catalizadores de actividad acrecentada en su coordinación en un centro de metal de transición, pero el comportamiento respecto período de aplicación de estas composiciones catalíticamente activas es insatisfactorio, entre otras cosas a causa de la sensibilidad a la hidrólisis de los ligandos fosfito. Mediante el empleo de bisarildioles substituidos como componentes para los ligandos fosfito, como se describe en el documento EP 0 214 622 o EP 0 472 071, se pudo conseguir mejoras considerables.

Según la bibliografía, las composiciones catalíticamente activas de estos ligandos a base de rodio son extremadamente activas en la hidroformilación de  $\alpha$ -olefinas. En las patentes US 4 668 651, US 4 748 261 y US 4 885 401 se describen ligandos polifosfito, con los que se puede hacer reaccionar  $\alpha$ -olefinas, pero también 2-buteno, con selectividad elevada para dar los productos oxidados en posición terminal. Los ligandos bidentados de este tipo se emplearon también para la hidroformilación de butadieno (US 5 312 996).

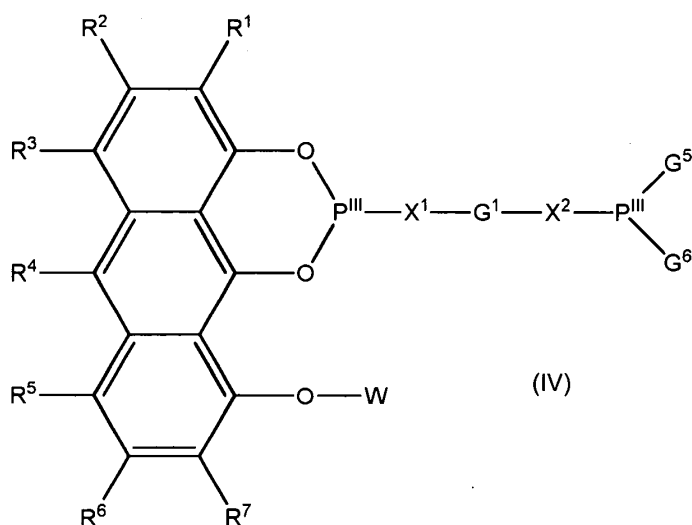
Los bisfosfitos dados a conocer en el documento EP 1 294 731 presentan conversiones de olefina hasta un 98 % en la hidroformilación de mezclas de octeno. No obstante, la n-selectividad para dar nonanal, con un 36,8 % a un máximo de un 57,6 %, igualmente deseada, es susceptible de mejora. Esto es tanto más válido en cuanto que el empleo de composiciones catalíticamente activas en procesos técnicos exige un período de aplicación que se mide en días, en lugar de horas.

Aunque los citados bisfosfitos son buenos ligandos para catalizadores de hidroformilación de rodio, es deseable desarrollar nuevos ligandos.

Estos nuevos ligandos deben:

- 5 - presentar n-selectividades elevadas en la hidroformilación de olefinas u mezclas que contienen olefinas con dobles enlaces en posición interna – por consiguiente propiedades isomerizantes –;
- poseer además una estabilidad mejorada frente a venenos de catalizador inherentes, como por ejemplo agua, y posibilitar además un período de aplicación prolongado en el empleo en una composición catalíticamente activa para la formilación;
- 10 - como también suprimir la conocida tendencia de rodio en composiciones catalíticamente activas a la formación de clusters, con lo cual se realiza igualmente un período de aplicación prolongado en el caso de empleo en una composición catalíticamente activa para la hidroformilación.

El problema se soluciona mediante un compuesto según la invención, que presenta el elemento estructural (IV):



15 con  $G^1$  = grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución;

siendo  $X^1, X^2 = O$

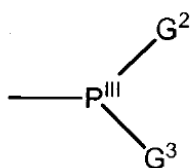
siendo seleccionados  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; F, Cl, Br, I,  $-OR^8, -C(O)R^9, -CO_2R^{10}, -CO_2M^1, -SR^{11}, -SOR^{12}, -SO_2R^{13}, -SO_3R^{14}, -SO_3M^2, -NR^{15}R^{16}$ ;

20 siendo seleccionado  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático;  $-OR^{17}$ ;

siendo seleccionado  $R^{17}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; pudiendo estar unidos entre sí dos o más  $R^1$  a  $R^{17}$  mediante enlace covalente;

25 siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí;

representando W un grupo  $P^{III}(G^2)(G^3)-$



30 siendo seleccionado  $G^2$  y  $G^3$  respectivamente a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier

otra sustitución; F, Cl, Br, I, o  $-OR^{18}$ ,  $-C(O)R^{19}$ ,  $-CO_2R^{20}$ ,  $-CO_2M^1$ ,  $-SR^{21}$ ,  $-SOR^{22}$ ,  $-SO_2R^{23}$ ,  $-SO_3R^{24}$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-NR^{25}R^{26}$ ,

siendo seleccionado  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{27}$ ;

5 siendo seleccionado  $R^{27}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; F, Cl, Br, I;

siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y

pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí,

pudiéndose seleccionar el significado para  $G^2$  y  $G^3$  independientemente entre sí, y

10 pudiendo estar unidos  $G^2$  y  $G^3$  mediante enlace covalente,

siendo seleccionado  $G^5$  y  $G^6$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático, o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución: F, Cl, Br, I, o  $-OR^{41}$ ,  $-C(O)R^{42}$ ,  $-CO_2R^{43}$ ,  $-CO_2M^1$ ,  $-SR^{44}$ ,  $-SOR^{45}$ ,  $-SO_2R^{46}$ ,  $-SO_3R^{47}$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-NR^{48}R^{49}$ ,

15 siendo seleccionados  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$ ,  $R^{49}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{50}$ ,

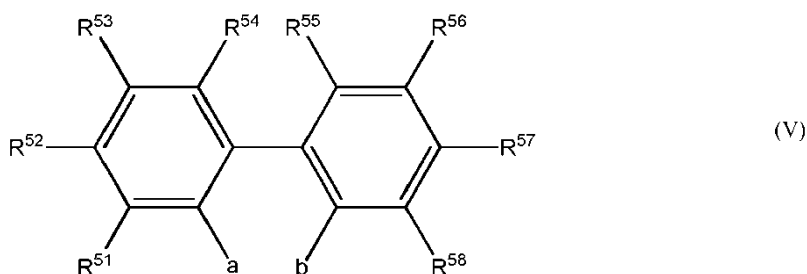
siendo seleccionado  $R^{50}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;

siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y

pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí,

20 pudiéndose seleccionar el significado para  $G^5$  y  $G^6$  independientemente entre sí, y pudiendo estar unidos  $G^5$  y  $G^6$  mediante enlace covalente.

comprendiendo  $G^1$  el elemento estructural (V):



25 con  $R^{51}$ ,  $R^{52}$ ,  $R^{53}$ ,  $R^{54}$ ,  $R^{55}$ ,  $R^{56}$ ,  $R^{57}$ ,  $R^{58}$  = hidrógeno; grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución: F, Cl, Br, o I; o  $-OR^{59}$ ,  $-COR^{60}$ ,  $-CO_2R^{61}$ ,  $-CO_2M^1$ ,  $-SR^{62}$ ,  $-SOR^{63}$ ,  $-SO_2R^{64}$ ,  $-SO_3R^{65}$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-NR^{66}R^{67}$ , o  $N=CR^{68}R^{69}$ , pudiéndose seleccionar el significado para cada  $R^{51}$  a  $R^{58}$  independientemente entre sí, y pudiendo estar unidos entre sí dos o más  $R^{51}$  a  $R^{58}$  mediante enlace covalente;

30 siendo seleccionado  $R^{59}$ ,  $R^{60}$ ,  $R^{61}$ ,  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{67}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{68}$ ;

siendo seleccionado  $R^{68}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;

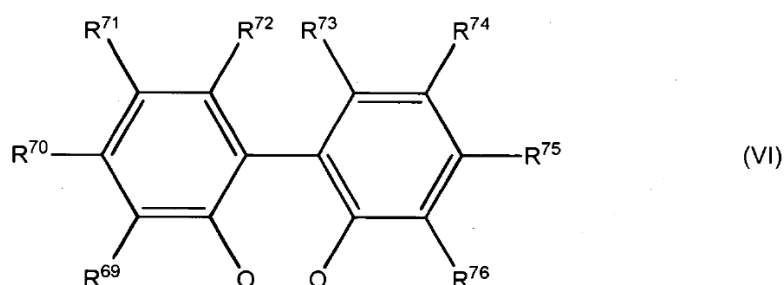
siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y

35 pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí, y con a y b como puntos de enlace a  $X^1$  y  $X^2$ .

En una forma de ejecución,  $G^2$ ,  $G^3$  es =  $-OR^{48}$ .

En una forma de ejecución,  $G^5$ ,  $G^6$  es =  $-OR^{41}$ .

En una forma de ejecución, los enlaces  $G^2$ - $G^3$  presentan el siguiente elemento estructural (VI):



con  $R^{69}$ ,  $R^{70}$ ,  $R^{71}$ ,  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$  = hidrógeno; grupo hidrocarburo lineales o ramificados, alifáticos o aromáticos o heteroaromáticos, o condensados aromáticos o condensados aromáticos-heteroaromáticos, con cualquier otra sustitución; F, Cl, Br, o I; o  $-OR^{77}$ ,  $-COR^{78}$ ,  $-CO_2R^{79}$ ,  $-CO_2M^1$ ,  $-SR^{80}$ ,  $-SOR^{81}$ ,  $-SO_2R^{82}$ ,  $-SO_3R^{83}$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-NR^{84}R^{85}$ , o  $N=CR^{86}R^{87}$ ; pudiéndose seleccionar el significado para cada  $R^{69}$  bis  $R^{76}$  independientemente entre sí, y pudiendo estar unidos entre sí dos o más  $R^{69}$  a  $R^{76}$  mediante enlace covalente;

siendo seleccionados  $R^{77}$ ,  $R^{78}$ ,  $R^{79}$ ,  $R^{80}$ ,  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^{84}$ ,  $R^{85}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{86}$ ;

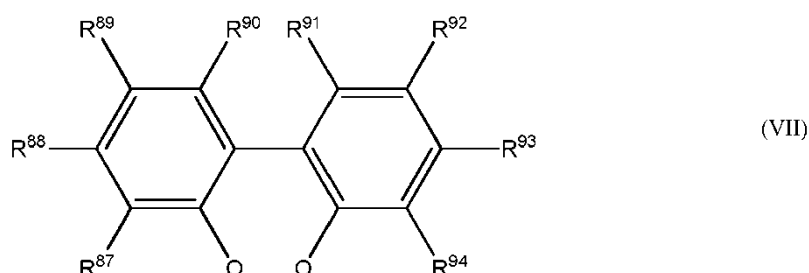
siendo seleccionado  $R^{86}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;

siendo seleccionado  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y

pudiendo ser seleccionado el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí.

En una forma de ejecución,  $G^5$  y  $G^6$  están unidos mediante enlace covalente.

En una forma de ejecución, los enlaces  $G^5$ - $G^6$  presentan el siguiente elemento estructural (VII):



con  $R^{87}$ ,  $R^{88}$ ,  $R^{89}$ ,  $R^{90}$ ,  $R^{91}$ ,  $R^{92}$ ,  $R^{93}$ ,  $R^{94}$  = hidrógeno; grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución; F, Cl, Br, o I; o  $-OR^{95}$ ,  $-COR^{96}$ ,  $-CO_2R^{97}$ ,  $-CO_2M^1$ ,  $-SR^{98}$ ,  $-SOR^{99}$ ,  $-SO_2R^{100}$ ,  $-SO_3R^{101}$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-NR^{102}R^{103}$ , o  $N=CR^{104}R^{105}$ ; pudiendo ser seleccionado el significado para cada  $R^{87}$  a  $R^{94}$  independientemente entre sí, y pudiendo estar unidos entre sí dos o más  $R^{87}$  a  $R^{94}$  mediante enlace covalente;

siendo seleccionados  $R^{95}$ ,  $R^{96}$ ,  $R^{97}$ ,  $R^{98}$ ,  $R^{99}$ ,  $R^{100}$ ,  $R^{101}$ ,  $R^{102}$ ,  $R^{103}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{104}$ ;

siendo seleccionado  $R^{104}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí.

En una forma de ejecución, el grupo  $P^{III}(G^2)(G^3)$  de la fórmula estructural corresponde al grupo  $P^{III}(G^5)(G^6)$ .

Además del compuesto en sí, también se reivindica compuestos complejos, que comprenden tal compuesto.

En una forma de ejecución de la invención, el compuesto complejo comprende un compuesto como se describió anteriormente, y al menos un átomo central metálico, estando coordinado el compuesto en el átomo central metálico a través de al menos un  $P^{III}$ .

En una forma de ejecución de la invención, el átomo central metálico es seleccionado a partir de los grupos 8 a 10 del sistema periódico de los elementos.

En una forma preferente de ejecución de la invención, el átomo central metálico es rodio.

Además del propio compuesto complejo, también se reivindica una composición que comprende tal compuesto complejo.

En una forma de ejecución, la composición comprende un compuesto, como se describió anteriormente, que no está coordinado en un átomo central metálico, y un compuesto complejo, como se describió anteriormente.

5 Además de la composición, también se reivindica el empleo de la misma.

En una forma de ejecución, la composición se emplea como composición catalíticamente activa en la síntesis de compuestos orgánicos.

En una forma de ejecución, la composición se emplea como composición catalíticamente activa en un procedimiento para la hidroformilación de mezclas de hidrocarburos con insaturación olefínica.

10 Por lo demás se reivindica una mezcla de reacción polifásica.

En una forma de ejecución, la mezcla de reacción polifásica contiene una mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica, una mezcla gaseosa que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, aldehídos, una composición, como se describió anteriormente, como composición catalíticamente activa.

15 Por lo demás también se reivindica un procedimiento para la hidroformilación de mezclas de hidrocarburos con insaturación olefínica para dar aldehídos.

En una variante, este procedimiento comprende los siguientes pasos de procedimiento:

- 20
- a) puesta a disposición de una mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica;
  - b) adición de una composición con actividad catalítica como se describe anteriormente;
  - c) introducción de una mezcla que presenta monóxido de carbono e hidrógeno;
  - d) calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de 80 a 120°C;
  - e) desarrollo de una presión en el intervalo de 1,0 a 6,4 MPa;
  - f) una vez concluida la reacción separación de la mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica.

En una variante del procedimiento, éste comprende como paso de procedimiento adicional:

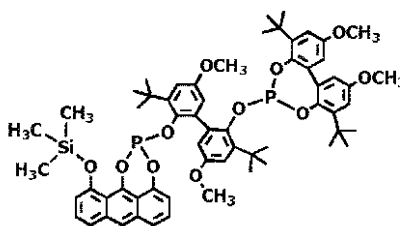
- 25
- g) separación y recirculación de mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica no transformada en el paso de procedimiento a).

En una variante del procedimiento, éste comprende como paso de procedimiento adicional:

- h) separación y recirculación de la composición catalíticamente activa descrita en el paso de procedimiento b).

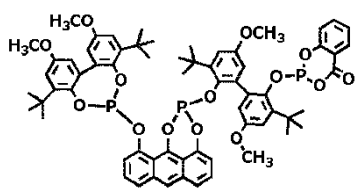
En una variante del procedimiento, éste comprende como paso de procedimiento adicional:

- 30
- i) separación y recirculación de la mezcla gaseosa no transformada, que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, en el paso de procedimiento c).

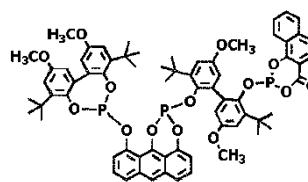


6

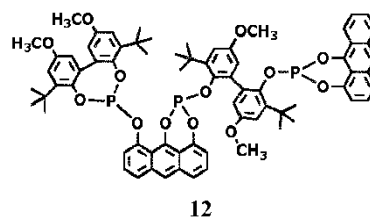
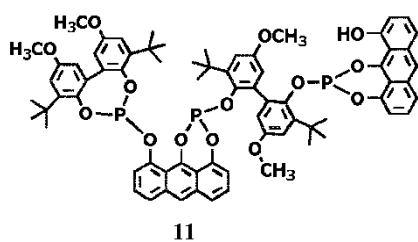
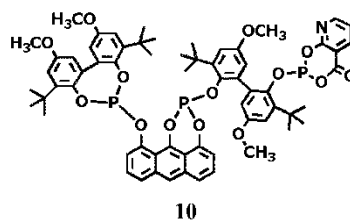
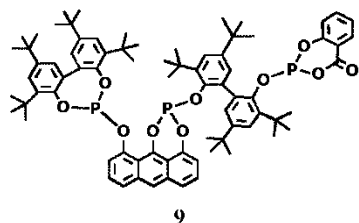
Ejemplos de ejecución de compuestos tridentados según la invención con tres átomos de fósforo:



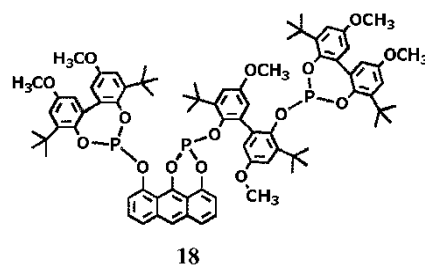
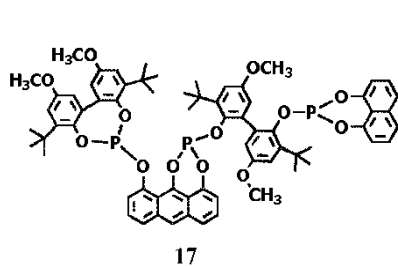
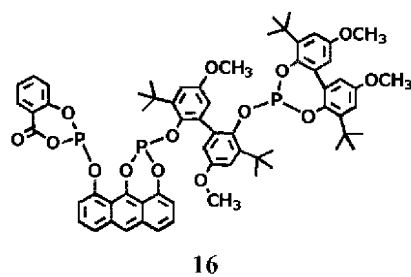
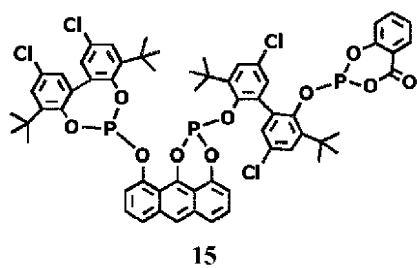
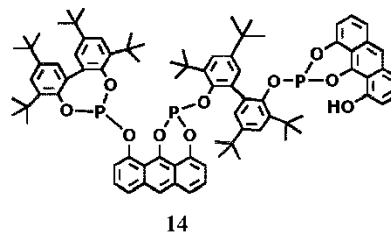
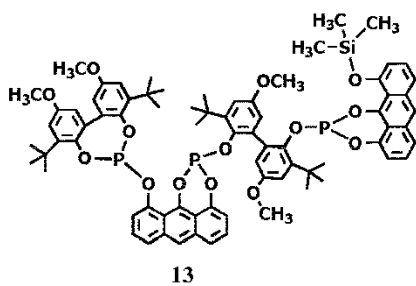
7



8



5



10

Prescripciones de síntesis de compuestos seleccionados

Compuesto 6

Se mezcla una disolución de 5 (0,994 g; 0,995 mmol) en THF (7 ml) con hexametildisilazano (0,802 g; 4,98 mmol),

disuelto en THF (12 ml). La disolución de reacción se calienta 10 h bajo reflujo, y después se concentra por evaporación en vacío a sequedad. El producto sólido obtenido se seca 2 h a 50 °C/ 0,1 KPa. El residuo se recrystaliza a partir de hexano. Rendimiento: 0,877 g (0,819 mmol; 82 %). <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0,15-1,31 (45 H); 3,62-3,81 (12 H); 6,17-7,94 (m, 15 H) ppm.

#### 5 Compuesto 7

Se mezcla una disolución de 1 (0,966 g; 0,967 mmol) en tolueno (12 ml) a temperatura ambiente bajo agitación con trietilamina (0,42 ml; 3,035 mmol), y a continuación a 0°C con una disolución de 2-cloro-4H-benzo[d][1,3,2]dioxafosfinin-4-ona (0,196 g; 0,967 mmol) en tolueno (4 ml). Se calienta a temperatura ambiente, se agita durante la noche y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad, el residuo se seca 3 h a 40° C / 0,1 KPa, y después se purifica mediante cromatografía en columna (agente eluyente hexano/diclorometano, 1:10, R<sub>f</sub> 0,8). Rendimiento: 1,095 g (0,939 mmol, 97 %) Análisis elemental (calculado para C<sub>65</sub>H<sub>67</sub>O<sub>14</sub>P<sub>3</sub>= 1165,15 g/mol): C 67,50 (67,01); H 5,80 (5,80); P 8,04 (7,97) %. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ □ 1,08-1,65 (36 H); 3,68-3,94 (12 H); 6,10-8,10 (19 H) ppm. ESI-TOF HRMS (MeOH/ 0.1% HCOOH in H<sub>2</sub>O 90:10) m/e 1187.3633 (100%, M+Na)<sup>+</sup>.

#### 15 Compuesto 8

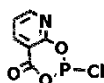
Se mezcla una disolución de 1 (2,0 g; 2,002 mmol) en tolueno (20 ml) a temperatura ambiente bajo agitación con trietilamina (0,88 ml; 6,314 mmol), y a continuación a 0°C con una disolución de 2-cloro-4H-nafto[1,2-d][1,3,2]dioxafosfinin-4-ona (0,656 mg; 2,602 mmol) en tolueno (7 ml). Se calienta a temperatura ambiente, se agita durante la noche y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad, el residuo se seca 1 h a 50° C / 0,1 KPa, y después se purifica mediante cromatografía en columna (agente eluyente hexano/diclorometano, 1:10, R<sub>f</sub> 0,62). Rendimiento: 2,07 g (1,703 mmol; 85 %). Análisis elemental (calculado para C<sub>69</sub>H<sub>69</sub>O<sub>14</sub>P<sub>3</sub>= 1215,21 g/mol): C 68,05 (68,20); H 5,85 (5,72); P 7,27 (7,65) %. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1,09-1,65 (36 H); 3,66-3,96 (12 H); 6,11-8,24 (21 H) ppm. CI-MS (isobutano, pos.): m/e 1214 (1 %, M<sup>+</sup>), 1044.

#### Compuesto 9

Se mezcla una disolución de 2 (1,329 g; 1,204 mmol) en tolueno (15 ml) a temperatura ambiente bajo agitación con trietilamina (0,53 ml; 3,781 mmol), y a continuación a 0°C con una disolución de 2-cloro-4H-benzo[d][1,3,2]dioxafosfinin-4-on (0,243 mg; 1,204 mmol) en tolueno (5 ml). Se calienta a temperatura ambiente, se agita 48 h y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad, el residuo se seca 1 h a 50° C / 0,1 KPa, y después se purifica mediante cromatografía en columna (agente eluyente hexano/diclorometano, 2:1, R<sub>f</sub> 0,22). Rendimiento: 1,14 g (0,898 mmol; 74 %). Análisis elemental (calculado para C<sub>77</sub>H<sub>91</sub>O<sub>10</sub>P<sub>3</sub>= 1269,48 g/mol): C 73,07 (72,85); H 7,25 (7,23); P 7,37 (7,32) %. <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 102,5-103,7 (1 P); 118,5-119,8 (1 P); 135,6-136,3 (1 P) ppm. EI-MS: m/e 1268 (38 %, M<sup>+</sup>-H), 1085 (43 %).

#### Compuesto 10

a) Clorofosfito de ácido 2-hidroxinicotínico, 2-cloro-4H-[1,3,2]dioxafosfinino[4,5-*b*]piridin-4-ona



Se mezcla una disolución de ácido 2-hidroxinicotínico (0,5 g; 3,594 mmol) y trietilamina (1,5 ml; 10,783 mmol) en THF (20 ml) bajo agitación con PCI<sub>3</sub> (0,494 g; 3.594 mmol), disuelto en THF (8 ml) a -20 °C. Tras agitación durante la noche a temperatura ambiente y 2 h a 70 °C se filtra la disolución de reacción, y se lava el producto con THF (5 ml). El filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad, y el residuo amarillo se seca 1 h a 50 °C / 0,1 KPa. Rendimiento: 0,519 g (2.550 mmol; 71%). El producto sólido posee, según espectroscopía NMR, una pureza de un 95 % en moles, y se empleó en el siguiente paso de síntesis sin purificación adicional.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ □ 7,37 (dd, 1 H); 8,40 (dd, 1 H); 8,53 (dd, 1 H) ppm.

b) Reacción a compuesto 10

Se mezcla una disolución de 1 (1,859 g; 1,861 mmol) en tolueno (22 ml) a temperatura ambiente bajo agitación con trietilamina (0,82 ml; 5,869 mmol), y a continuación a 0°C con una disolución de 2-cloro-4H-[1,3,2]dioxafosfinino[4,5-*b*]piridin-4-ona (0,4544 g; 2,233 mmol) en tolueno (14 ml). Se calienta durante la noche a temperatura ambiente, se agita durante la noche, se filtra, y se lava la torta de filtración con THF (2x 4ml). Los filtrados reunidos se concentran por evaporación en vacío a sequedad y se secan 3 h a 50° C / 1 mbar. El residuo se agita durante la noche con 50 ml de hexano. Se filtra, se elimina el disolvente por destilación en vacío, y se seca la sustancia sólida obtenida 5 h a 70 °C/ 0,1 KPa. Rendimiento: 2,00 g (1,715 mmol, 92 %). Análisis elemental (calculado para C<sub>64</sub>H<sub>66</sub>O<sub>14</sub>NP<sub>3</sub>= 1166,14 g/mol): C 64,48 (65,92); H 5,70 (5,70); P 7,98 (7,97); N 1,36 (1,20) <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0,77-1,62 (36 H); 3,56-3,74 (12 H); 5,89-8,44 (18 H) ppm. EI-MS: m/e 1165 (13 %, M<sup>+</sup>).



## Compuesto 11

Se mezcla una disolución de 22 (2,135 g; 1,941 mmol) en tolueno (18 ml) a temperatura ambiente bajo agitación con trietilamina (1,08 ml; 7,765 mmol), y a continuación a 0 °C con 1,8,9-antraceno-triol sólido (0,439 g; 1,941 mmol). Se calienta a temperatura ambiente, se agita durante la noche, se filtra, se elimina el disolvente en vacío y se seca a 5 h a 50 °C / 0,1 KPa. Rendimiento: 2,35 g (1,875 mmol, 96 %). Análisis elemental (calculado para  $C_{72}H_{71}O_{14}P_3=1253,26$  g/mol): C 69,18 (69,00); H 5,86 (5,71); P 7,34 (7,42) %.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  0,77-1,46 (36 H); 3,41-3,71 (12 H); 5,78-8,42 (22 H); 12,06+12,76 (1 H) ppm. EI-MS: m/e 1253 (2%,  $M^+$ ), 999 (100%).

## Compuesto 12

Se mezcla una disolución de 22 (1,082 g; 0,983 mmol) en tolueno (10 ml) a temperatura ambiente bajo agitación con trietilamina (0,55 ml; 3,934 mmol), y a continuación a 0 °C con antraceno-diol-1,9 sólido (0,207 g; 0,983 mmol). Se calienta a temperatura ambiente, se agita durante la noche, y a continuación 2 h a 70 °C, se filtra, se elimina el disolvente en vacío y se seca 4 h a 60 °C / 0,1 KPa. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna (diclorometano/hexano = 1:1,  $R_f = 0,27$ ). Rendimiento: 0,931 g (0,752 mmol, 76 %). Análisis elemental (calculado para  $C_{72}H_{71}O_{13}P_3=1237,26$  g/mol): C 69,77 (69,90); H 5,93 (5,78); P 7,52 (7,51) %.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  0,90-1,65 (36 H); 3,61-3,91 (12 H); 6,05-8,28 (23 H) ppm. EI-MS: m/e 1238 (11 %,  $M^+$ ), 982 (43 %), 579 (100 %).

## Compuesto 13

Se mezcla una disolución de 11 (0,674 g; 0,537 mmol) en THF (4 ml) gota a gota con una disolución de hexametildisilazano (0,433 g; 2,689 mmol) en THF (8 ml), se lleva a ebullición 14 h bajo reflujo, y después se concentra por evaporación en vacío a sequedad. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna (eluyente hexano/diclorometano, 1:2,  $R_f = 0,47$ ). Rendimiento: 0,482 g (0,364 mmol; 68 %). Análisis elemental (calculado para  $C_{75}H_{79}O_{14}P_3Si=1325,44$  g/mol): C 67,59 (67,96); H 6,09 (6,01); P 6,89 (7,01); Si 2,15 (2,12) %.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  0,00-1,53 (45 H); 3,20-3,75 (12 H); 5,88-7,91 (22 H) ppm. Según espectroscopía NMR se presentan dos productos diastereómeros. ESI/TOF-HRMS: m/e 1325,45076 ( $M+H$ )<sup>+</sup>.

## Compuesto 14

Se mezcla una disolución de 23 (0,47 g; 0,390 mmol) y trietilamina (0,158 g; 1,561 mmol) en tolueno (5 ml) a 0 °C con 1,8,9-antraceno-triol sólido (0,088 g; 0,390 mmol). Tras agitación durante la noche a temperatura ambiente y 2 h a 70 °C se filtra la disolución de reacción, y el filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad. El residuo se purifica por medio de cromatografía en columna (eluyente hexano/diclorometano, 2:1,  $R_f = 0,4$ ) Rendimiento: 0,270 g (0,199 mmol; 51 %). Análisis elemental (calculado para  $C_{84}H_{95}O_{10}P_3=1357,58$  g/mol): C 74,30 (74,32); H 6,89 (7,05); P 6,80 (6,85) %.  $^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  103,2 (s a); 104,2 (s a); 104,4 (d,  $J_{PP} = 10$ Hz); 104,7 (s a); 105,3 (s); 106,4 (d,  $J_{PP} = 10$ Hz); 135,6 (s a); 136,0 (s a); 136,3 (s a) ppm. Según espectroscopía NMR se presentan tres productos diastereómeros. ESI/TOF-HRMS: m/e 1357,62109 ( $M+H$ )<sup>+</sup>.

## Compuesto 15

Se mezcla una disolución de 3 (1,479 g; 1,455 mmol) y trietilamina (0,462 g; 4,568 mmol) en tolueno (20 ml) bajo agitación con una disolución de 2-cloro-4H-benzo[d][1,3,2]dioxafosfinin-4-ona (0,338 g; 1,673 mmol) en tolueno (10 ml) a 0 °C. Tras agitación durante la noche a temperatura ambiente se filtra la disolución de reacción, y el filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad. El producto sólido obtenido se seca 2 h a 50 °C / 0,1 KPa, y para la purificación se recristaliza a partir de acetonitrilo. Rendimiento: 1,133 g (0,958 mmol; 66 %). Análisis elemental (calculado para  $C_{61}H_{55}O_{10}P_3Cl_4=1182,82$  g/mol): C 61,49 (61,94); H 4,71 (4,69); P 7,85 (7,86) %.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  0,82-1,46 (36 H); 5,98-7,94 (19  $H_{arom}$ ); Según espectroscopía NMR se presentan seis productos diastereómeros. EI-MS: m/e 1182 (10 %,  $M^+$ ).

## Compuesto 16

Se mezcla una disolución de 5 (0,999 g; 1 mmol) en tolueno (12 ml) a temperatura ambiente bajo agitación con trietilamina (0,53 ml; 3,781 mmol), y a continuación a 0 °C con una disolución de 2-cloro-4H-benzo[d][1,3,2]dioxafosfinin-4-ona (0,203 g; 1 mmol) en tolueno (4 ml). Se calienta a temperatura ambiente, se agita durante la noche y se filtra. El filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad, el residuo se seca 3 h a 40 °C / 0,1 KPa y después se purifica mediante cromatografía en columna (agente eluyente hexano/diclorometano, 1:10,  $R_f = 0,8$ ). Rendimiento: 1,107 g (0,950 mmol, 95 %) Análisis elemental (calculado para  $C_{65}H_{67}O_{14}P_3=1165,15$  g/mol): C 67,35 (67,01); H 5,80 (5,80); P 8,01 (7,97) %. ESI-TOF HRMS (MeOH/ 0.1% HCOOH in  $H_2O$  90:10) m/e 1187,3633 (100%,  $M+Na$ )<sup>+</sup>.

## Compuesto 17

A una disolución de 1 (1,487 g, 1,489 mmol) y trietilamina (0,472 g; 4,673 mmol) en tolueno (17 ml) se añade a 0 °C una disolución de 2-cloronafto[1,8-de][1,3,2]dioxafosfinina (0,333 g; 1,489 mmol) en tolueno (10 ml). Tras agitación durante la noche a temperatura ambiente se filtra la disolución de reacción, y el filtrado se concentra por evaporación en vacío a sequedad. El producto sólido obtenido se seca 2 h a 50 °C / 0,1 KPa, y se recristaliza a partir de

acetonitrilo (20 ml). Rendimiento: 1,087 g (0,915 mmol; 61 %). Análisis elemental (calculado para  $C_{68}H_{69}O_{13}P_3$  = 1187,20 g/mol): C 68,67 (68,80); H 5,90 (5,86); P 7,83 (7,83) %.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  1,00-1,63 (36 H); 3,67-3,89 (12 H); 6,02-8,02 (21H) ppm. EI-MS: m/e 1187 (20 %,  $M^+$ ).

#### Compuesto 18

- 5 Se mezcla una disolución de 1 (1,289g; 1,289 mmol) en THF (12 ml) a  $-20^\circ C$  con una cantidad equimolar de n-BuLi en hexano (5 ml). Se calienta a temperatura ambiente, se agita durante la noche, y la mezcla obtenida de este modo se añade a  $0^\circ C$  a una disolución de 4,8-di-*terc-butil*-6-cloro-2,10-dimetoxidibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxo-fosfepina (0,545 g; 1,289 mmol) en THF (9 ml). La mezcla se agita 16 h a temperatura ambiente y se concentra por evaporación en vacío a sequedad. El residuo se agita con tolueno (12 ml), se filtra, el filtrado se concentra por evaporación en vacío y se seca 3 h a  $50^\circ / 0,1$  KPa.  $^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  102,8; 104,4; 106,6; 109,6; 132,8; 134,4; 134,9; 136,9; 143,4 ppm.

#### Investigación de la estabilidad mediante espectroscopía NMR

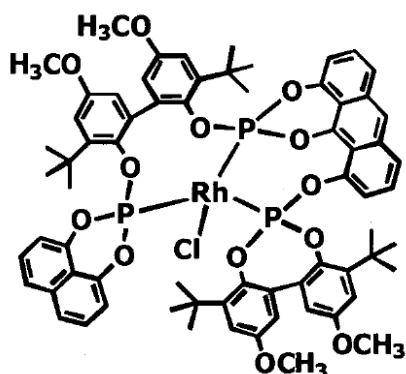
- 15 Se disolvieron ligando 17 y ligando comparativo bidentado Biphephos respectivamente en tolueno- $D_8$  no tratado, se trasladaron a un tubo de NMR y se cerró el mismo. Durante un intervalo de tiempo de 32 días se siguió el contenido de los ligandos mediante espectroscopía NMR.

Los resultados se representan en la figura 1. El ligando 17 presenta una estabilidad sensiblemente más elevada que el ligando comparativo Biphephos, como se puede identificar claramente en la figura 1. De este modo, el ligando comparativo Biphephos ya no se puede identificar mediante técnica de NMR tras el día nº 32, mientras que el ligando 17 se mide con una concentración de un 60 % frente al valor inicial.

- 20 De esta investigación de estabilidad para los ligandos 17 y Biphephos, libres en cada caso, se puede deducir directamente la estabilidad de una correspondiente composición catalíticamente activa, como por ejemplo los derivados complejos de rodio formados a partir de los mismos. Para un proceso de hidroformilación realizado con estas composiciones catalíticamente activas, esto significa que el período de aplicación de una composición catalíticamente activa a base de ligando 17 se prolonga claramente. Esto se efectúa sin que sea necesario un
- 25 componente estabilizante adicional, como por ejemplo la adición de derivados de amina con impedimento estérico – dados a conocer en el documento EP 2280920 –. Los ensayos de catálisis subsiguientes con olefinas diferentes, o bien corrientes de hidrocarburo que contienen olefinas diferentes, demuestran esta enseñanza técnica en detalle.

#### Estructura demostrativa de carácter tridentado

- 30 Se pudo sintetizar y aislar en calidad apropiada para rayos X un complejo de rodio del ligando 17. La estructura derivada del registro de rayos X se representa a continuación.



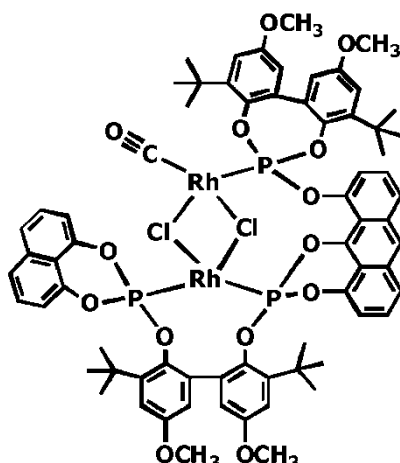
Los datos obtenidos demuestran la coordinación triple de rodio a  $P^{III}$ . De este modo, se encuentra en disolución una concentración de  $P^{III}$  potencialmente más elevada en el metal de transición, con la consecuencia de que

- 35 - rodio se mantiene mejor en disolución, por consiguiente en forma de composición catalíticamente activa, y  
- la formación de clusters según bibliografía se inhibe por parte del rodio.

Disociación de ligandos y formación de clusters son menos preferentes que en sistemas bidentados, por consiguiente se posibilita un período de aplicación más largo de la composición catalíticamente activa.

#### Estructura demostrativa del carácter tridentado en forma de una estructura de dos núcleos

- 40 Se pudo sintetizar y aislar en calidad apropiada para rayos X un complejo de rodio del ligando 17. La estructura derivada del registro de rayos X se representa a continuación.



Los datos obtenidos demuestran además la estructura de un complejo de rodio de dos núcleos en la composición catalíticamente activa. La estabilización de un segundo átomo de rodio por complejo en la composición catalíticamente activa está probada, y de este modo se previene adicionalmente una formación de clusters, es decir, una pérdida de rodio.

5

De los requisitos en nuevos ligandos planteados inicialmente se cumplen los puntos:

- estabilidad mejorada frente a venenos de catalizador inherentes, así como
- supresión de la formación de clusters de rodio mediante coordinación múltiple por medio de ligandos tridentados y formación de complejos de dos núcleos mediante la puesta a disposición de compuestos según la invención y su empleo como ligandos.

10

La capacidad de hidroformilación isomerizante de los compuestos según la invención en el empleo como ligandos en una composición catalíticamente activa, se da a conocer en los siguientes ensayos de catálisis en olefinas, así como en mezclas que contienen olefinas.

Prescripción de trabajo para los ensayos de catálisis

15 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. Para la minimización de una influencia de humedad y oxígeno se secaron tanto los disolventes (Tol = tolueno, PC = carbonato de propileno, THF = tetrahidrofurano), como también los sustratos. Para los ensayos se introdujeron en autoclaves, bajo atmósfera de argón, disoluciones de rodio en forma de [(acac)Rh(COD)] (acac = anión acetilacetato; COD = 1,5-ciclooctadieno) como precursor de catalizador en tolueno. A continuación se mezcló la cantidad correspondiente de fosfito disuelto en tolueno, por regla general 2 a 5 equivalentes de ligando por rodio. Se determinó la masa de tolueno introducida en cada caso. Pesadas de olefinas: 1-octeno (10,62 g; 94,64 mmol), n-octenos (10,70 g; 95,35 mmol), 2-penteno (2,81 g; 40,0 mmol, caracterizadas en la siguiente tabla con '(P)', o bien 9,75 g; 139,00 mmol. Las adiciones de 1-buteno, 2-buteno e isobuteno se efectúan de modo análogo. El autoclave se calentó a las temperaturas indicadas en cada caso a una presión gaseosa total (gas de síntesis: H<sub>2</sub> (99,999%) : CO<sub>2</sub> (99,997%) = 1:1) de a) 4,2 MPa para una presión final de 5,0 MPa; b) 1,2 MPa para la presión final de 2,0 MPa und c) 0,7 MPa para una presión final de 1,0 MPa bajo agitación (1500 U/min). Una vez alcanzada la temperatura de reacción se aumentó la presión de gas de síntesis a a) 4,85 MPa durante una presión final de 5,0 MPa, b) 1,95 MPa para una presión final de 2,0 MPa, y c) 0,95 MPa para una presión final de 1,0 MPa, y se añadió a presión la olefina, indicada respectivamente en la tabla, o mezcla que contiene olefinas, con una sobrepresión de aproximadamente 0,3 MPa, ajustada en la pipeta de presión. La reacción se llevó a cabo a presión constante de 5,0, 2,0, o bien 1,0 MPa respectivamente durante 4 h. El autoclave se enfrió a temperatura ambiente una vez transcurrido el tiempo de reacción, se descomprimió bajo agitación y se lavó con argón. Respectivamente 1 ml de mezclas de reacción se extrajeron inmediatamente después de desconexión del agitador, se diluyeron con 5 ml de pentano y se analizaron 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.

30

35

Ensayos de catálisis con compuestos 6 a 17

Rto. = rendimiento referido a la olefina o mezcla de olefinas empleada;

Sel. (%) = n-selectividad (%)

40 1-octeno

ES 2 667 643 T3

Ligando	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Disolvente	Rto. (%)	Sel. (%)
7	5,0	100	4	40	1	Tol	85	95,8
7	5,0	100	4	40	2	Tol	86	95,5
9	5,0	100	4	40	2	Tol	86	94,9
9	5,0	100	4	40	2	PC	84	95,0
10	5,0	100	4	40	2	Tol	87	95,6
15	5,0	100	4	40	2	Tol	86	96,1
11	5,0	100	4	40	2	Tol	90	97,2
16	5,0	100	4	40	2	Tol	90	91,0
17	5,0	100	4	40	4	Tol	91	89,5

Todos los ligandos empleados son tridentados y presentan rendimientos buenos a extraordinarios, así como n-selectividades extraordinarias, en la reacción. Las respectivas composiciones catalíticamente activas requieren solo excesos de ligando reducidos para estos rendimientos, como muestra la proporción L/Rh en la tabla.

- 5 n-octenos (mezcla de isómeros de 1-octeno: 3,3 %; *cis*+*trans*-2-octeno: 48,5 %; *cis*+*trans*-3-octeno: 29,2%; *cis*+*trans*-4-octeno: 16,4 %; isómeros estructurales octenos: 2,6 %)

Ligando	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	disolvente	Rto. (%)	Sel. (%)
7	2,0	120	4	100	1	Tol	68	84,2
7	2,0	120	4	100	2	Tol	79	85,5
7	2,0	120	4	100	10	Tol	74	85,6
8	2,0	120	4	100	2	PC	85	87,1
17	2,0	120	4	100	2	Tol	76	84,4

- 10 Todos los ligandos empleados son tridentados y presentan rendimientos buenos a extraordinarios en la reacción, así como n-selectividades extraordinarias en cada caso. Las respectivas composiciones catalíticamente activas requieren solo excesos de ligando reducidos para estos rendimientos, como muestra la proporción L/Rh en la tabla. No son necesarios excesos de ligando más elevados, como se evidencia en el ejemplo de ligando 7 en la tabla.

2-penteno (15 ml, 2,41 M)

(P) caracteriza empleo de 2-penteno más reducido (véase anteriormente)

Ligando	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Disolvente	Rto. (%)	Sel. (%)
7	2,0	120	4	100	1	Tol	93 (P)	89,6
7	2,0	120	4	100	1	PC	87 (P)	91,6

## ES 2 667 643 T3

Ligando	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Disolvente	Rto. (%)	Sel. (%)
7	2,0	120	4	100	2	Tol	95 (P)	90,2
7	2,0	120	4	100	2	PC	93 (P)	92,4
7	2,0	120	4	100	2	PC	90	92,2
7	2,0	120	4	100	5	Tol	95	90,0
7	2,0	120	4	100	10	Tol	95 (P)	90,4
7	2,0	120	4	100	2	Tol	94	89,7
7	2,0	120	4	120	1,7	Tol	96	89,9
7	2,0	120	4	100	2/ 2 TINUVIN®	Tol	96	90,2
7	2,0	100	4	100	2	PC	89	91,7
7	2,0	100	4	100	2	Tol	91	90,5
7	2,0	120	4	100	2	Tol	94	89,7
8	2,0	120	4	100	2	PC	95	92,7
8	2,0	120	4	100	5	PC	92	92,6
8	2,0	120	4	100	10	PC	95	92,6
8	2,0	120	4	100	2	Tol	95	90,6
8	2,0	120	4	100	2	THF	94	91,0
8	1,0	120	4	100	2	PC	92	90,7
8	2,0	100	4	100	2	PC	93	92,0
8	2,0	110	4	100	2	PC	94	92,4
10	2,0	120	4	100	2	PC	92	92,6
10	2,0	120	4	100	2	Tol	95	90,2
10	2,0	120	4	100	5	Tol	95	90,2
10	2,0	100	4	100	2	PC	90	92,8
11	2,0	120	4	100	2	Tol	95 (P)	93,8
11	2,0	120	4	100	2	Tol	96	93,9
11	2,0	120	4	100	2	PC	93 (P)	94,3

## ES 2 667 643 T3

Ligando	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Disolvente	Rto. (%)	Sel. (%)
11	2,0	120	4	100	1	Tol	91 (P)	93,4
11	2,0	120	4	100	5	Tol	95 (P)	94,4
11	1,0	120	4	100	2	Tol	96	93,6
11	1,0	110	4	100	2	Tol	91	94,1
11	2,0	120	4	100	2	PC	99	94,4
11	1,0	110	4	100	2	PC	94	95,1
11	1,0	100	4	100	2	PC	90	95,8
11	2,0	100	4	100	2	PC	87	93,9
12	2,0	120	4	100	2	Tol	97	90,4
12	2,0	120	4	100	2	PC	97	91,9
12	1,0	100	4	100	2	PC	87	94,2
13	2,0	120	4	100	2	PC	89	94,5
13	1,0	110	4	100	2	PC	84	95,6
13	1,0	110	4	100	2	PC	91	95,4
14	2,0	120	4	100	2	Tol	88 (P)	89,7
15	2,0	120	4	100	2	PC	95	92,6
15	2,0	120	4	100	2	Tol	91	90,1
6	2,0	120	4	100	2	Tol	65	88,6
17	2,0	100	4	100	2	Tol	87	89,6
17	2,0	120	4	100	2	Tol	93	90,8
17	2,0	120	4	100	5	Tol	97	90,2
17	2,0	120	4	100	2	PC	97	91,8

La serie detallada de ensayos catalíticos con 2-penteno presenta 2 particularidades frente a las demás series de ensayo:

- 5
- con ligando 6 se emplea un compuesto bidentado, registrándose un claro retroceso del rendimiento en comparación con los demás ligandos empleados;
  - el ligando tridentado 7 se hace reaccionar en un ensayo junto con un derivado de amina con impedimento estérico – marca registrada TINUVIN® = sebacato del ester del ácido di-4(2,2,6,6-tetrametilpiperidino) –, no alcanzándose resultados mejorados respecto a rendimiento, ni tampoco a selectividad.

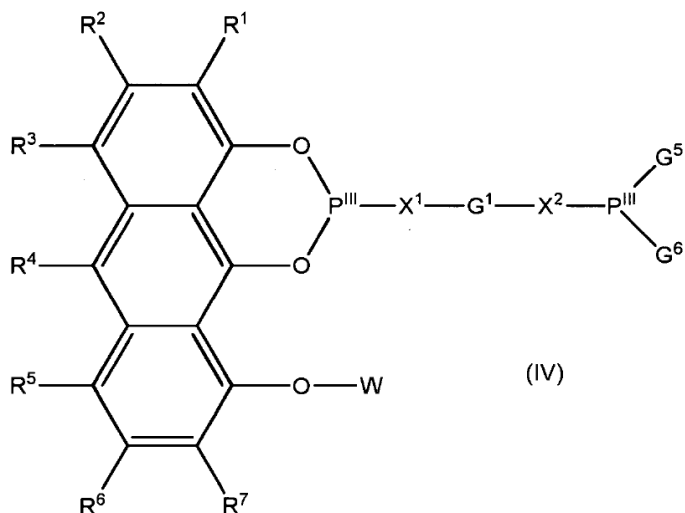
## ES 2 667 643 T3

## C-4-Olefinas

Ligando	Substrato	P (MPa)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Disolvente	Rto. (%)	Sel. (%)
17	2-buteno	2,0	120	5	40	3.9	Tolueno	93.8	90.2
17	1-buteno	2,0	120	5	37	6.0	Tolueno	82.2	87.8
17	Isobuteno	2,0	100	5	38	6.0	Tolueno	64.6	100

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto que presenta el elemento estructural (IV):



5 con  $G^1$  = grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución;

siendo  $X^1, X^2 = O$

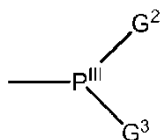
10 siendo seleccionados  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; F, Cl, Br, I,  $-OR^8, -C(O)R^9, -CO_2R^{10}, -CO_2M^1, -SR^{11}, -SOR^{12}, -SO_2R^{13}, -SO_3R^{14}, -SO_3M^2, -NR^{15}R^{16}$ ;

siendo seleccionado  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático;  $-OR^{17}$ ;

15 siendo seleccionado  $R^{17}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; pudiendo estar unidos entre sí dos o más  $R^1$  a  $R^{17}$  mediante enlace covalente;

siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí,

representando W un grupo  $P^{III}(G^2)(G^3)-$ :



20 siendo seleccionado  $G^2$  y  $G^3$  respectivamente a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución: F, Cl, Br, I, o  $-OR^{18}, -C(O)R^{19}, -CO_2R^{20}, -CO_2M^1, -SR^{21}, -SOR^{22}, -SO_2R^{23}, -SO_3R^{24}, -SO_3M^2, -NR^{25}R^{26}$ ;

25 siendo seleccionado  $R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{27}$ ;

siendo seleccionado  $R^{27}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; F, Cl, Br, I;

siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí,



En una forma de ejecución, G5 y G6 están unidos mediante enlace covalente.

siendo seleccionado G<sup>5</sup> y G<sup>6</sup> a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático, o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución: F, Cl, Br, I, o -OR<sup>41</sup>, -C(O)R<sup>42</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>43</sup>, -CO<sub>2</sub>M<sup>1</sup>, -SR<sup>44</sup>, -SOR<sup>45</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>46</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>47</sup>, -SO<sub>3</sub>M<sup>2</sup>, -NR<sup>48</sup>R<sup>49</sup>,

- 5 siendo seleccionados R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup>, R<sup>44</sup>, R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup>, R<sup>47</sup>, R<sup>48</sup>, R<sup>49</sup> a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; -OR<sup>50</sup>;

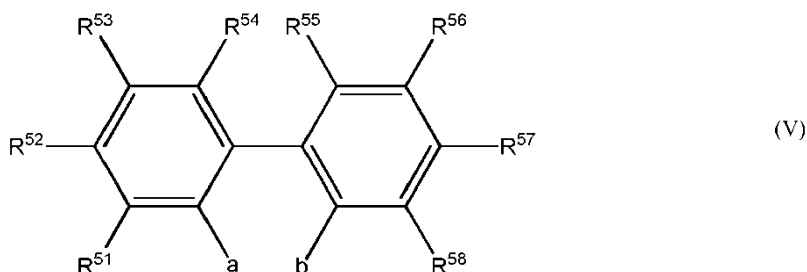
siendo seleccionado R<sup>50</sup> a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;

siendo seleccionados M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y

- 10 pudiéndose seleccionar el significado para M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> independientemente entre sí,

pudiéndose seleccionar el significado para G<sup>5</sup> y G<sup>6</sup> independientemente entre sí, y pudiendo estar G<sup>5</sup> y G<sup>6</sup> mediante enlace covalente.

comprendiendo G<sup>1</sup> el elemento estructural (V):



- 15 con R<sup>51</sup>, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup>, R<sup>55</sup>, R<sup>56</sup>, R<sup>57</sup>, R<sup>58</sup> = hidrógeno; grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución: F, Cl, Br, o I; o -OR<sup>59</sup>, -COR<sup>60</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>61</sup>, -CO<sub>2</sub>M<sup>1</sup>, -SR<sup>62</sup>, -SOR<sup>63</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>64</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>65</sup>, -SO<sub>3</sub>M<sup>2</sup>, -NR<sup>66</sup>R<sup>67</sup>, o N=CR<sup>68</sup>R<sup>69</sup>; pudiéndose seleccionar el significado para cada R<sup>51</sup> a R<sup>58</sup> independientemente entre sí, y pudiendo estar unidos entre sí dos o más R<sup>51</sup> a R<sup>58</sup> mediante enlace covalente;

- 20 siendo seleccionado R<sup>59</sup>, R<sup>60</sup>, R<sup>61</sup>, R<sup>62</sup>, R<sup>63</sup>, R<sup>64</sup>, R<sup>65</sup>, R<sup>66</sup>, R<sup>67</sup> a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; -OR<sup>68</sup>;

siendo seleccionado R<sup>68</sup> a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;

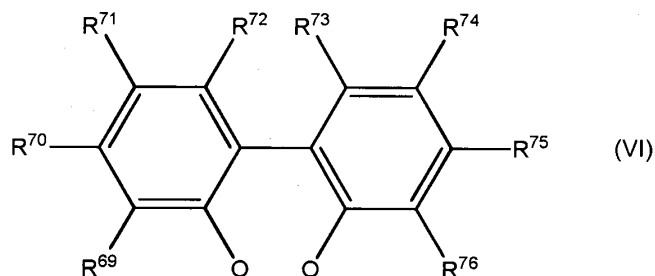
siendo seleccionados M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y

- 25 pudiéndose seleccionar el significado para M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> independientemente entre sí, y con a y b como puntos de enlace a X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup>.

2.- Compuesto según la reivindicación 1, siendo G<sup>2</sup>, G<sup>3</sup> = -OR<sup>18</sup>.

3.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 o 2, siendo G<sup>5</sup>, G<sup>6</sup> = -OR<sup>41</sup>.

- 30 4.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, presentando los enlaces G<sup>2</sup>-G<sup>3</sup> el siguiente elemento estructural (VI):



con R<sup>69</sup>, R<sup>70</sup>, R<sup>71</sup>, R<sup>72</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>74</sup>, R<sup>75</sup>, R<sup>76</sup> = hidrógeno; grupo hidrocarburo lineales o ramificados, alifáticos o

aromáticos o heteroaromáticos, o condensados aromáticos o condensados aromáticos-heteroaromáticos, con cualquier otra sustitución; F, Cl, Br, o I; o  $-OR^{77}$ ,  $-COR^{78}$ ,  $-CO_2R^{79}$ ,  $-CO_2M^1$ ,  $-SR^{80}$ ,  $-SOR^{81}$ ,  $-SO_2R^{82}$ ,  $-SO_3R^{83}$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-NR^{84}R^{85}$ , o  $N=CR^{86}R^{87}$ ; pudiéndose seleccionar el significado para cada  $R^{69}$  bis  $R^{76}$  independientemente entre sí, y pudiendo estar unidos entre sí dos o más  $R^{69}$  a  $R^{76}$  mediante enlace covalente;

- 5 siendo seleccionados  $R^{77}$ ,  $R^{78}$ ,  $R^{79}$ ,  $R^{80}$ ,  $R^{81}$ ,  $R^{82}$ ,  $R^{83}$ ,  $R^{84}$ ,  $R^{85}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{86}$ ;

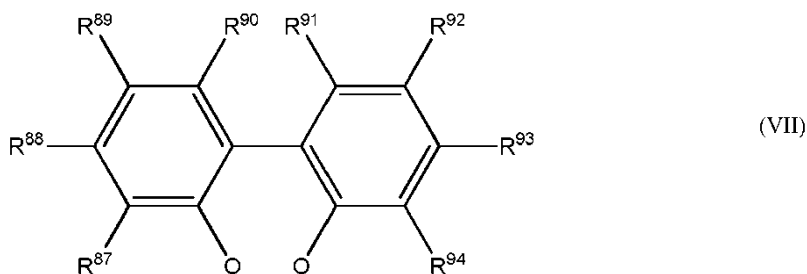
siendo seleccionado  $R^{86}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;

siendo seleccionado  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y

- 10 pudiendo ser seleccionado el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí.

5.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, estando unidos  $G^5$  y  $G^6$  entre sí mediante enlace covalente.

6.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, presentando los enlaces  $G^5$ - $G^6$  el siguiente elemento estructural (VII):



- 15 con  $R^{87}$ ,  $R^{88}$ ,  $R^{89}$ ,  $R^{90}$ ,  $R^{91}$ ,  $R^{92}$ ,  $R^{93}$ ,  $R^{94}$  = hidrógeno; grupo hidrocarburo lineal o ramificado, alifático o aromático o heteroaromático, o condensado aromático o condensado aromático-heteroaromático, con cualquier otra sustitución; F, Cl, Br, o I; o  $-OR^{95}$ ,  $-COR^{96}$ ,  $-CO_2R^{97}$ ,  $-CO_2M^1$ ,  $-SR^{98}$ ,  $-SOR^{99}$ ,  $-SO_2R^{100}$ ,  $-SO_3R^{101}$ ,  $-SO_3M^2$ ,  $-NR^{102}R^{103}$ , o  $N=CR^{104}R^{105}$ ; pudiendo ser seleccionado el significado para cada  $R^{31}$  a  $R^{38}$  independientemente entre sí, y pudiendo estar unidos entre sí dos o más  $R^{86}$  a  $R^{93}$  mediante enlace covalente;

- 20 siendo seleccionados  $R^{95}$ ,  $R^{96}$ ,  $R^{97}$ ,  $R^{98}$ ,  $R^{99}$ ,  $R^{100}$ ,  $R^{101}$ ,  $R^{102}$ ,  $R^{103}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático;  $-OR^{104}$ ;

siendo seleccionado  $R^{104}$  a partir de: hidrógeno, grupo hidrocarburo no sustituido o sustituido, lineal o ramificado, alifático o aromático; siendo seleccionados  $M^1$  y  $M^2$  a partir de: metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, fosfonio, y pudiéndose seleccionar el significado para  $M^1$  y  $M^2$  independientemente entre sí.

- 25 7.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, correspondiendo el grupo  $P^{III}(G^2)(G^3)$  de la fórmula estructural al grupo  $P^{III}(G^5)(G^6)$ .

8.- Compuesto complejo que comprende:

- un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7,
- al menos un átomo central metálico,

- 30 estando coordinado el compuesto en el átomo central metálico a través de al menos un  $P^{III}$ .

9.- Compuesto complejo según la reivindicación 8, siendo seleccionado el átomo central metálico a partir de los grupos 8 a 10 del sistema periódico de los elementos.

10.- Compuesto complejo según una de las reivindicación 9, siendo el átomo central metálico rodio.

11.- Composición que contiene:

- 35 - un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, que no está coordinado en un átomo central metálico, y  
- un compuesto complejo según una de las reivindicaciones 8 a 10.

12.- Empleo de una composición según la reivindicación 11 como composición catalíticamente activos en la síntesis de compuestos orgánicos.

13.- Empleo de una composición según la reivindicación 11 como composición catalíticamente activa en un

procedimiento para la hidroformilación de mezclas de hidrocarburos con insaturación olefínica.

14.- Mezcla de reacción polifásica, que contiene:

- una mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica,
- una mezcla gaseosa que contiene monóxido de carbono e hidrógeno,

5 - aldehídos,

- una composición según la reivindicación 11 como composición catalíticamente activa.

15.- Procedimiento para la hidroformilación de mezclas de hidrocarburos con insaturación olefínica para dar aldehídos, que comprende los pasos de procedimiento:

- 10 a) puesta a disposición de una mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica;
- b) adición de una composición con actividad catalítica según la reivindicación 11;
- c) introducción de una mezcla que presenta monóxido de carbono e hidrógeno;
- d) calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de 80 a 120°C;
- e) desarrollo de una presión en el intervalo de 1,0 a 6,4 MPa;
- f) una vez concluida la reacción separación de la mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, que comprende un paso de procedimiento adicional:

- g) separación y recirculación de mezcla de hidrocarburos con insaturación olefínica no transformada en el paso de procedimiento a).

17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 o 16, que comprende un paso de procedimiento adicional:

- 20 h) separación y recirculación de la composición catalíticamente activa según la reivindicación 14 en el paso de procedimiento b).

18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 17, que comprende un paso de procedimiento adicional:

- i) separación y recirculación de la mezcla gaseosa no transformada, que contiene monóxido de carbono e hidrógeno, en el paso de procedimiento c).