

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 318**

51 Int. Cl.:

C07F 9/145 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2016** **E 16197715 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** **EP 3318569**

54 Título: **Bisfosfitos con unidades 2,4-terc-butilfenilo y su empleo como ligandos en la hidroformilación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2020

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

DYBALLA, KATRIN MARIE;
FRANKE, ROBERT;
FRIDAG, DIRK y
HESS, DIETER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 746 318 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 con unidades 2,4-*tert*-butilfenilo y su empleo como ligandos en la hidroformilación

La invención se refiere a bisfosfitos con unidades 2,4-*tert*-butilfenilo y a un procedimiento para su producción. Por lo demás, la invención se refiere al empleo de compuestos como ligandos en un complejo ligando-metal. El compuesto, como también el complejo, se pueden emplear como composición catalíticamente activa en reacciones de hidroformilación.

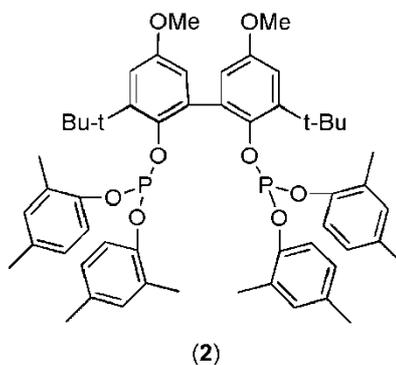
Los compuestos que contienen fósforo juegan un papel decisivo en una pluralidad de reacciones. Entre éstos cuentan ligandos fosfito, es decir, compuestos que contienen enlaces P-O, que se aplican en la hidrogenación, hidrocianación, y sobre todo en la hidroformilación.

Las reacciones entre compuestos olefinicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos que presentan un átomo de C más son conocidas 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 R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803. El documento EP 0518241 A2 se refiere a procedimientos de hidroformilación de un compuesto olefinico en el que se emplea un catalizador modificado de un metal del grupo VIII.

Por la literatura es conocida la síntesis de bisfosfitos de estructura simétrica, como se dieron a conocer, a modo de ejemplo, en el documento US 4,769,498, y su empleo en composiciones catalíticamente activas, que contienen metales de transición, para la hidroformilación de compuestos insaturados.

En el documento US 4,769,498, como también en el documento US 5,723,641, se producen preferentemente bisfosfitos de estructura simétrica, y se emplean los mismos como ligandos para la hidroformilación. Los ligandos bisfosfito de estructura simétrica empleados en la hidroformilación se producen a bajas temperaturas. El mantenimiento de estas bajas temperaturas es imprescindible, ya que temperaturas más elevadas según estos documentos US conducirían a transposiciones, y en último lugar a bisfosfitos de estructura asimétrica.

Un ligando que proporciona muy buen rendimiento es el ligando según la Fórmula (2):



Sin embargo, en la hidroformilación de refinado 3, el ligando (2) proporciona casi exclusivamente (en 99 %) el n-pentanal. El refinado 3 es una mezcla de: aproximadamente 26 % de 1-buteno, 32 % de trans-2-buteno, 17 % de cis-2-buteno, 25 % de n-butano y trazas de iso-butano y neo-pentano.

No obstante, para algunas aplicaciones técnicas es conveniente que la proporción de aldehído lineal (= n-aldehído) respecto a aldehído ramificado (= iso-aldehído) sea lo más equilibrada posible.

Definición de selectividad:

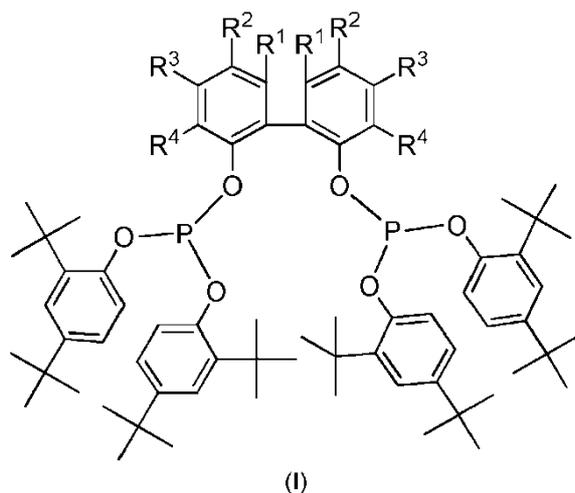
En la hidroformilación existen las selectividades n/iso: la proporción de aldehído lineal (= n) respecto a alcohol ramificado (= iso). En este caso, la regioselectividad respecto al n-aldehído significa que se formó esta cantidad de producto lineal. Los porcentajes restantes corresponden entonces al isómero ramificado. Por lo tanto, en el caso de una regioselectividad de 50 % se producen n-aldehído e iso-aldehído en partes iguales.

La tarea técnica de la invención es la puesta a disposición de un nuevo ligando, que no presenta los inconvenientes mostrados anteriormente, sino las siguientes propiedades en la hidroformilación de compuestos insaturados:

- 1) una buena actividad/rendimiento,
- 2) una n-regioselectividad respecto a la hidroformilación de 50 % +/- 15 %.

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

Compuesto de la Fórmula (I):



seleccionandose

10 R^1, R^2, R^3, R^4 a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo,

pudiendo estar sustituidos los citados grupos alquilo como sigue:

15 grupos -(C₁-C₁₂)-alquilo sustituidos y grupos -(C₁-C₁₂)-alcoxi sustituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios sustituyentes: los sustituyentes se seleccionan, independientemente entre sí, entre -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcóxicarbonilo, no representando al menos uno de los restos R^1, R^2, R^3, R^4 -H.

20 En el ámbito de la invención, la expresión -(C₁-C₁₂)-alquilo comprende grupos alquilo de cadena lineal y ramificados. En este caso se trata preferentemente de grupos -(C₁-C₈)-alquilo no sustituidos de cadena lineal o ramificados, y muy preferentemente -(C₁-C₆)-alquilo. Son ejemplos de grupos -(C₁-C₁₂)-alquilo en especial metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etil-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 -(C₁-C₁₂)-alquilo se consideran también para los grupos alquilo en -O-(C₁-C₁₂)-alquilo, es decir, en -(C₁-C₁₂)-alcoxi. En este caso se trata preferentemente de grupos -(C₁-C₆)-alcoxi no sustituidos de cadena lineal o ramificados.

30 En dependencia de su longitud de cadena, los grupos -(C₁-C₁₂)-alquilo sustituidos y los grupos -(C₁-C₁₂)-alcoxi sustituidos pueden presentar uno o varios sustituyentes: los sustituyentes se seleccionan, independientemente entre sí, entre -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcóxicarbonilo.

En una forma de realización, R^2 y R^4 se seleccionan a partir de: -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R^2 representa -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R⁴ representa -(C₁-C₁₂)-alquilo.

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴ se seleccionan a partir de: -H, -Me, -tBu, -OMe, -iPr.

En una forma de realización, R¹ representa -H.

En una forma de realización, R², R⁴ se seleccionan a partir de: -Me, -tBu, -OMe, -iPr.

5 En una forma de realización, R², R⁴ se seleccionan a partir de: -Me, -tBu, -OMe,

En una forma de realización, R² se selecciona a partir de: -Me, -tBu, -OMe.

En una forma de realización, R² se selecciona a partir de: -tBu, -OMe.

En una forma de realización, R² se selecciona a partir de: -Me, -OMe.

En una forma de realización, R² representa -OMe.

10 En una forma de realización, R³ representa -H.

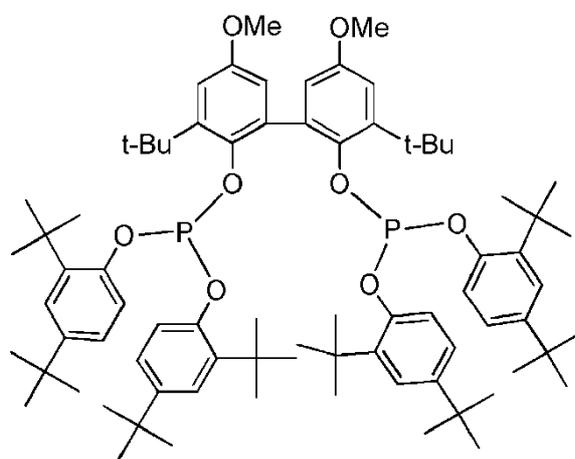
En una forma de realización, R⁴ se selecciona a partir de: -Me, -tBu, -OMe.

En una forma de realización, R⁴ se selecciona a partir de: -tBu, -OMe.

En una forma de realización, R⁴ se selecciona a partir de: -Me, -tBu.

En una forma de realización, R⁴ representa -tBu.

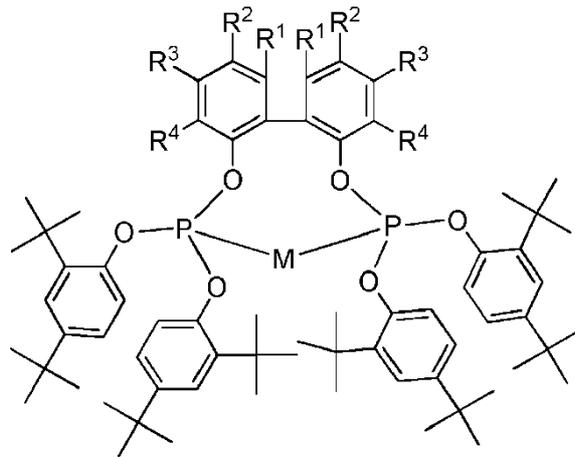
15 En una forma de realización, el compuesto de la Fórmula (1) presenta:



(1)

Además de los compuestos, también se reivindican complejos que comprenden el compuesto.

Complejo según la Fórmula (II):



(II)

seleccionandose

5 R^1, R^2, R^3, R^4 a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo,

pudiendo estar sustituidos los citados grupos alquilo como sigue:

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

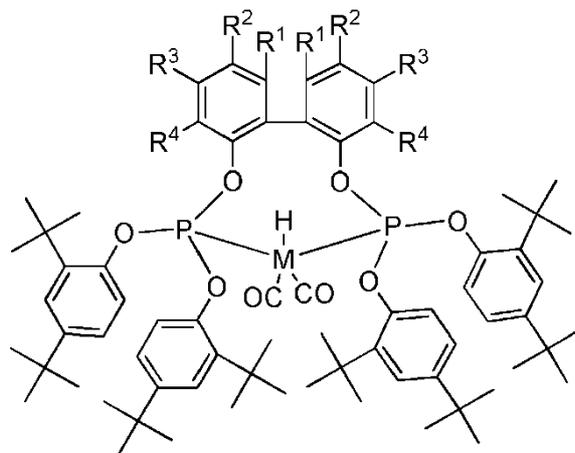
10 y seleccionándose M a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

En un forma de realización preferente, M es = Rh.

Las formas de realización y posibilidades de selección para los restos R^1, R^2, R^3, R^4 indicadas anteriormente en relación con la Fórmula (I) se consideran análogamente para la Fórmula (II).

Complejo según la Fórmula (III):

15



(III)

seleccionandose

R^1, R^2, R^3, R^4 a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo,

pudiendo estar sustituidos los citados grupos alquilo como sigue:

grupos $-(C_1-C_{12})$ -alquilo sustituidos y grupos $-(C_1-C_{12})$ -alcoxi sustituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios sustituyentes: los sustituyentes se seleccionan, independientemente entre sí, entre $-(C_3-C_{12})$ -cicloalquilo, $-(C_3-C_{12})$ -heterocicloalquilo, $-(C_6-C_{20})$ -arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcóxicarbonilo;

5 y seleccionándose M a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

En un forma de realización preferente, M es = Rh.

Las formas de realización y posibilidades de selección para los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 indicadas anteriormente en relación con la Fórmula (I) se consideran análogamente para la Fórmula (III).

10 Además del compuesto y los complejos que comprenden el compuesto, también se reivindica el empleo del compuesto (I), o bien de los complejos (II) o (III) para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

Empleo del compuesto (I) en un complejo ligando-metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

Empleo del compuesto (II) para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

Empleo del compuesto (III) para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

15 Por lo demás, también se reivindica el procedimiento de hidroformilación en el que se emplea el compuesto (I), o bien los complejos (II) o (III).

Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- 20
- a) disposición de una olefina,
 - b) adición de un complejo descrito anteriormente, o de un compuesto descrito anteriormente y una sustancia que presenta un metal seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,
 - c) alimentación de H_2 y CO,
 - d) calentamiento de la mezcla de reacción, transformándose la olefina en un aldehído.

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

El compuesto se puede emplear como ligando en un complejo ligando-metal.

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

La reacción se realiza en condiciones habituales.

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

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

30 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 terminales o internos, como por ejemplo 1-propeno, 1-buteno, 2-buteno, 1- o 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-, 2- o 3-hexeno, la mezcla de C_6 -olefinas que se produce en la dimerización de propeno (dipropeno), heptenos, 2- o 3-metil-1-hexenos, octenos, 2-metilheptenos, 3-metilheptenos, 5-metil-2-heptenos, 6-metil-2-hepteno, 2-etil-1-hexeno, la mezcla de C_8 -olefinas que se produce en la dimerización de butenos (di-n-buteno, di-iso-buteno), nonenos, 2- o 3-metiloctenos, la mezcla de C_9 -olefinas que se produce en la trimerización de propeno (tripropeno), decenos, 2-etil-1-octeno, dodecenos, la mezcla de C_{12} -olefinas que se produce en la tetramerización de propeno o la trimerización de butenos (tetrapropeno o tributeno), tetradecenos, hexadecenos, la mezcla de C_{16} -olefinas que se produce en la tetramerización de butenos (tetrabuteno), así como mezclas de olefinas producidas mediante cooligomerización de olefinas con diferente número de átomos de carbono (preferentemente 2 a 4).

40

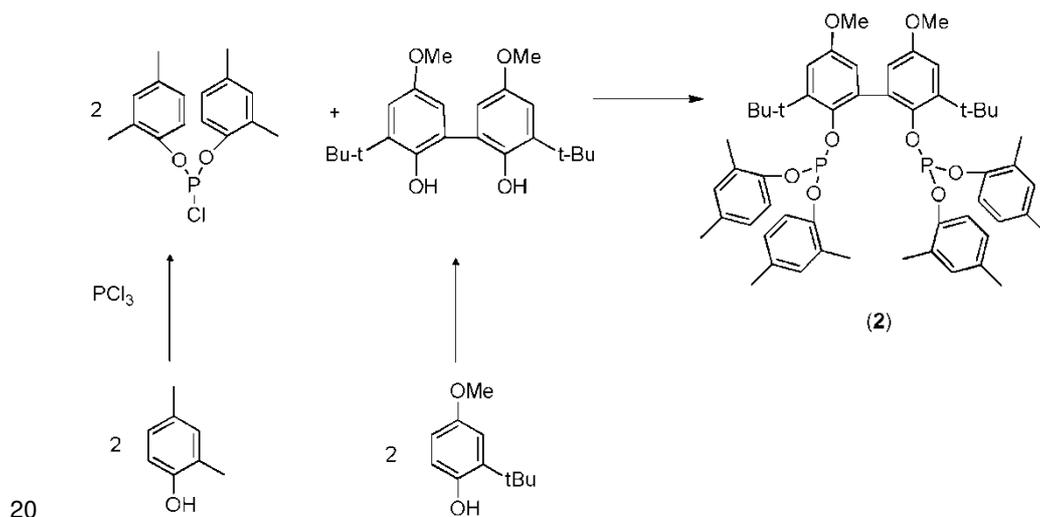
Con el procedimiento según la invención, bajo empleo de los ligandos según la invención se pueden hidroformilar α -olefinas, olefinas ramificadas en posición terminal, internas y ramificadas en posición interna.

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

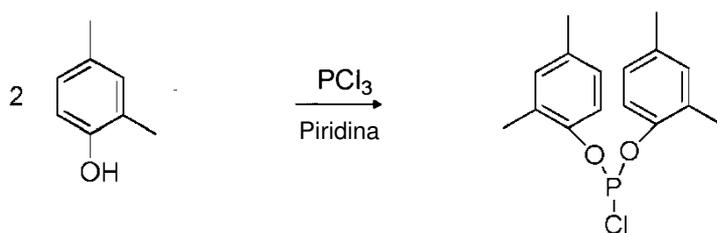
Prescripciones de trabajo generales

- 5 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), 6ª edición, Oxford 2009).
- 10 Antes del empleo se destiló tricloruro de fósforo (Aldrich) bajo argón. Todos los trabajos preparativos se efectuaron en recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó por medio de espectroscopía de NMR. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de ^{31}P -NMR se efectuó según: $\text{SR}_{31\text{P}} = \text{SR}_{1\text{H}} * (\text{BF}_{31\text{P}} / \text{BF}_{1\text{H}}) = \text{SR}_{1\text{H}} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow y Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman y Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).
- 15 El registro de espectros de resonancia nuclear se efectuó en aparatos Bruker Avance 300, o bien Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases en Agilent GC 7890A, el análisis elemental en Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectroscopía de masas ESI-TOF en Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP y Agilent 6890 N/5973.

Ecuación de reacción general (ligando comparativo)



Producción de bis-(2,4-dimetilfenil)-clorofosfito



2,4-dimetilfenol

5 En un matraz de 1200 ml asegurado, con embudo de goteo, se dispusieron 50 g de PCl_3 (0,363 moles) y 86 g de piridina (1,076 moles) en 380 ml de tolueno desecado. La disolución de PCl_3 /piridina lechosa-amarilla se enfrió bajo agitación a -7°C . Después se añadieron al embudo de goteo 86 ml de 2,4-dimetilfenol (0,720 moles) y se disolvieron en 380 ml de tolueno desecado. Para la realización se añadió gota a gota lenta y continuamente la disolución de fenol/tolueno a la disolución de PCl_3 /piridina. Durante la noche se llevó la mezcla de reacción a temperatura ambiente bajo agitación.

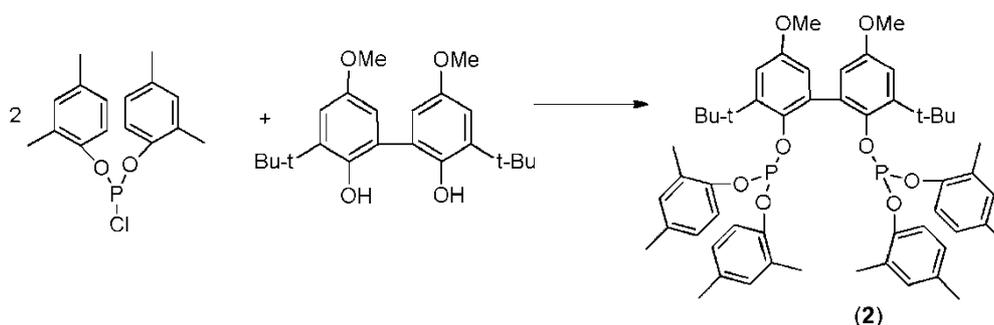
Para la elaboración se separó por filtración el hidrocloruro producido y se lavó posteriormente con 60 ml de tolueno desecado, y se concentraron las aguas madre producidas bajo presión reducida hasta sequedad.

10 Para la elaboración posterior se destiló la disolución bruta. A tal efecto se cargó un matraz de inyección con la disolución bruta, sobre éste se aplicó un puente de destilación corto sin camisa de refrigeración. En el orificio superior se colocó el termómetro, en el extremo se fijó una araña con cuatro matraces de inyección adicionales. A continuación se conectó esta instalación a una trampa de refrigeración, y de ésta a la bomba de alto vacío. El matraz de inyección se calentó con el ligando bruto a destilar por medio de baño de aceite. En primer lugar se recogieron las primeras fracciones a una temperatura de cabeza de $25-30^\circ\text{C}$. A continuación se hizo girar la araña adicionalmente y se recogió la fracción principal a una temperatura de cabeza de 140°C . Al llegar más gotas pequeñas a la fracción principal se detuvo la destilación, se disminuyó la potencia de la bomba y se extrajo la fracción principal en el correspondiente matraz de inyección, se cerró y se analizó.

Resultado:

20 Masa total: 56,7 g (46 % de rendimiento)

Producción de bis(fosfito) de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-dioltetraquis(2,4-dimetilfenilo)



25 En un matraz Schlenk de 1000 ml se añadieron a 51,86 g (0,153 moles) de bis-(2,4-dimetilfenil)-clorofosfito, bajo agitación a temperatura ambiente, 260 ml de acetonitrilo desecado, y se disolvió el clorofosfito.

30 En un segundo matraz Schlenk de 250 ml de mezclaron 20,1 g (0,056 moles) de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol con 12,4 ml (0,153 moles) de piridina y 155 ml de acetonitrilo desecado. Entonces se enfrió a 0°C la disolución de clorofosfito en el matraz Schlenk. A continuación se añadió gota a gota lentamente la disolución de bifenol/piridina bajo agitación intensiva. La mezcla de reacción se mantuvo aproximadamente 3 h a esta temperatura y después se llevó muy lentamente a temperatura ambiente durante la noche.

Después se filtró la suspensión, se lavó posteriormente con 30 ml de acetonitrilo de modo conveniente y se secó.

Resultado:

Masa: 44,01 g (rendimiento: 85 %)

Reducción de cloro

35 Para reducir el contenido en cloro en este ligando bruto se purificó el mismo.

Los contenidos en cloro indicados se entienden como contenidos en cloro totales.

El contenido en cloro total se determina según Wickbold: preparación de muestra según la norma DIN 51408 y medición por cromatografía iónica según la norma DIN EN ISO 10304.

5 Se agitaron 5,15 g de bis(fosfito) de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetraquis(2,4-dimetilfenilo) en un matraz Schlenk de 250 ml con 15 ml de tolueno desgasificado y 5 ml de piridina a 100°C, hasta que todo se había disuelto. Después de que todo se había disuelto se mantuvo la temperatura aún 15 min más y después se enfrió a 90°C.

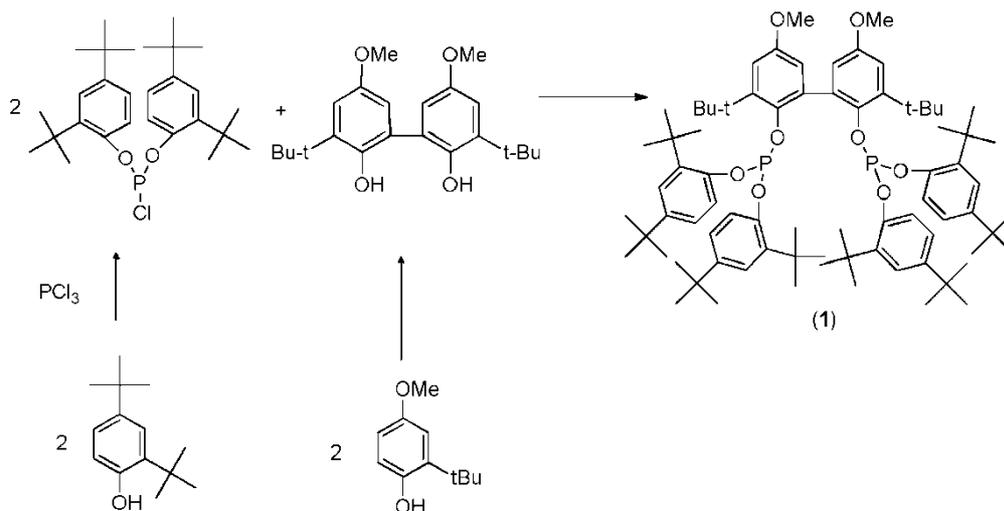
10 Mientras tanto se añadieron 100 ml de heptano y 5 ml de piridina a otro matraz Schlenk de 250 ml, y se enfrió la disolución a 0°C. A continuación se añadió la disolución con el bis(fosfito) de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diiltetraquis(2,4-dimetilfenilo) a la disolución fría de heptano/piridina a través de la frita, y se agitó durante 3 h a 0°C. Tampoco en este caso se produjo un precipitado. Por lo tanto, también en este caso se extrajo el disolvente por medio de bomba de vacío hasta que el producto sólido había precipitado y era anhidro. A continuación se añadieron 50 ml de acetonitrilo sobre el producto sólido desecado. Esta suspensión se agitó durante dos días a temperatura ambiente, se sinterizó, y se secó por medio de bomba de vacío.

Resultado:

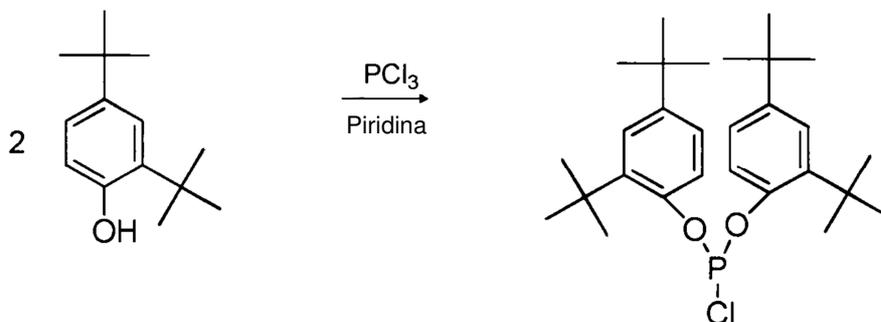
15 Masa: 3,7 g

Determinación de cloro: 20/20 ppm

Ecuación de reacción general (ligando según la invención)



20 Producción de clorofosfito de bis-(2,4-terc-butilfenilo)



En un matraz Schlenk asegurado de 2000 ml, provisto de embudo de goteo, se dispusieron y se enfriaron a 0°C 240 ml de tolueno desecado y 8,8 ml de tricloruro de fósforo.

En un segundo matraz Schlenk de 1000 ml se pesaron 41,6 g de 2,4-di-terc-butilfenol, se disolvieron en 415 ml de tolueno desecado y se mezclaron con 100 ml de trietilamina.

5 Después se trasladó la disolución de fenol/trietilamina al embudo de goteo. Ahora se goteó bajo agitación intensiva en el intervalo de 4 h la disolución de fenol/trietilamina a la disolución de tolueno/tricloruro de fósforo convenientemente refrigerada. En este caso se procuró una velocidad de gota constante de una gota por hora. A continuación se calentó la mezcla a temperatura ambiente y se agitó 12 horas, después se calentó durante 4 horas a 45°C.

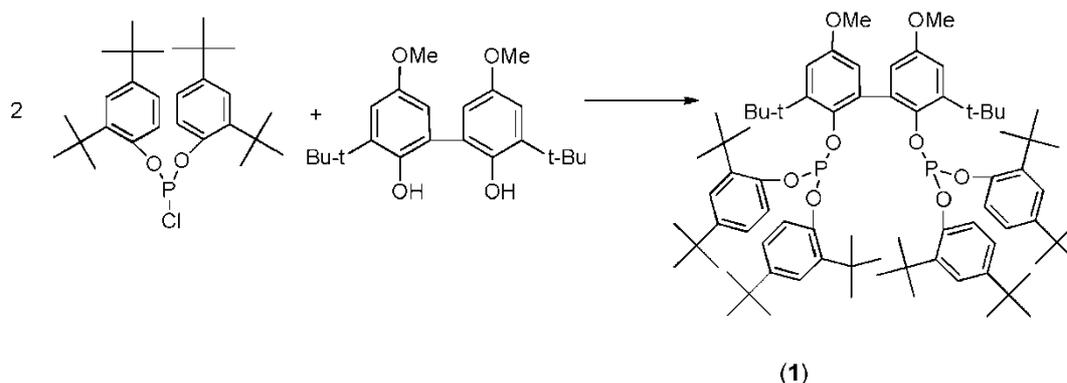
10 Para la elaboración se filtró el hidrocloreto de trietilamina producido y se lavó posteriormente con 20 ml de tolueno desecado, el filtrado se concentró por evaporación hasta sequedad bajo presión reducida.

Resultado:

Masa: 41,5 g (rendimiento 82 %)

Producción de bis(fosfito) de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diil-tetraquis(2,4-di-terc-butilfenilo)

15



Se disolvieron 12,0 g de clorofosfito de bi-(2,4-di-terc-butilfenilo) (0,021 mol) en un matraz Schlenk de 250 ml en 100 ml de acetonitrilo desecado.

20 En un segundo matraz Schlenk (250 ml) se añadieron 3,2 g (0,009 moles) de 3,3'-di-terc-butil-5,5'-dimetoxi-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol bajo agitación a 50 ml de acetonitrilo desecado y 2,2 g de N,N-dimetilaminobutano (DMAB) desgasificado. En este caso se produjo una suspensión.

25 Después se goteó en el intervalo de 1 h la disolución de bifenol/DMAB a 0°C a la disolución de clorofosfito. A continuación se calentó ésta durante la noche a temperatura ambiente y después se agitó 12 horas a 55°C. A continuación se enfrió y se filtró la disolución de reacción a temperatura ambiente. El producto sólido se lavó dos veces con 20 ml de acetonitrilo desecado respectivamente, y después se secó y se analizó bajo presión reducida.

Para separar el producto de fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) se trasladó el producto sólido de la frit a un matraz Schlenk de 500 ml, y se mezcló con 400 ml de acetonitrilo desecado. A continuación se calentó el matraz Schlenk durante 5 h a 60°C, se filtró en caliente y se lavó posteriormente una vez con 20 ml de acetonitrilo desecado.

El filtrado se concentró por evaporación y se analizó bajo presión reducida.

30 Para purificar el producto adicionalmente, el matraz Schlenk se mezcló con 80 ml de acetonitrilo desecado, y la suspensión se calentó durante 1,5 h a 60°C y después se sinterizó en caliente. Después se concentró el filtrado por evaporación bajo presión reducida.

Para eliminar el aminohidrocloreto se disolvió el producto sólido en 20 ml de tolueno desecado, se agitó ½ h a temperatura ambiente y se filtró a continuación. El producto sólido se lavó posteriormente 2 veces con 10 ml de

tolueno desecado. A continuación, el filtrado se concentró por evaporación y se analizó por medio de presión reducida.

Resultado:

Masa: 3,2 g (26,7 % de rendimiento)

5 Realización de ensayos de catálisis

Descripción de ensayo – general

10 En un autoclave de 100 ml de la firma Parr Instruments se hidroformiló el refinado 3 con ayuda de gas de síntesis (CO/H₂ = 1:1 (% en volumen)). El refinado 3 es una mezcla de: aproximadamente 26 % de 1-buteno, 32 % de trans-2-buteno, 17 % de cis-2-buteno, 25 % de n-butano y trazas de iso-butano y neo-pentano. Como precursor se dispuso Rh(acac)(CO)₂ en tolueno. El ligando se empleó en excesos molares de 4 : 1 respecto a rodio. Como estabilizador se empleó Tinuvin 770DF en proporción molar aproximadamente 1 : 1 respecto al ligando. Adicionalmente se añadieron como patrón de GC aproximadamente 0,5 g de tetraisopropilbenceno (TIPB). Se añadieron aproximadamente 9 g de educto una vez alcanzada la temperatura de reacción prevista.

15 Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de regulación de gas de síntesis con flujómetro másico. El índice de revoluciones del agitador ascendía a 1200 min⁻¹. Se extrajeron muestras de la mezcla de reacción después de 5 horas. Los resultados del ensayo se reúnen en la Tabla 1.

Descripción de ensayo – especial

20 En un autoclave de 100 ml de la firma Parr Instruments se hidroformilaron a 128°C y 43 bar de presión de gas de síntesis 8,8 g de refinado 3. Como precursor se dispuso Rh(acac)(CO)₂ (100 ppm de Rh) en 45 g de tolueno. Como ligando se emplearon 0,107 g de ligando en la disolución de carga de catalizador. Como amina orgánica se añadieron 0,057 g de Tinuvin 770DF, así como 0,451 g de TIPB como patrón de GC. El educto se añadió con dosificación una vez alcanzada la temperatura de reacción prevista.

Durante la reacción se mantuvo constante la presión a través de una regulación de gas de síntesis con flujómetro másico. Se extrajeron muestras de la mezcla de reacción después de 5 horas.

25 En la Tabla 1 se representan los resultados de hidroformilación de refinado 3 a 43 bar de presión de gas de síntesis y 128°C.

Tabla 1

Entrada	Ligando	Rendimiento de aldehído en [%]	Regioselectividad de n-pentanal en %
1	1*	82	43
2	2	54	99
* compuesto según la invención			

Definición de selectividad:

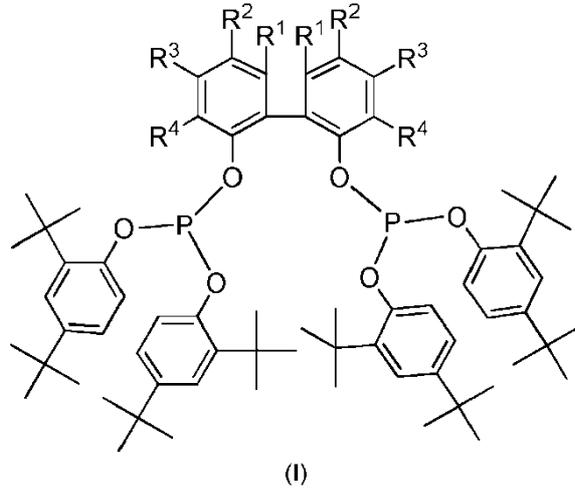
30 En la hidroformilación existen las selectividades n/iso: la proporción de aldehído lineal (= n) respecto a alcohol ramificado (= iso). En este caso, la regioselectividad respecto al n-aldehído significa que se formó esta cantidad de producto lineal. Los porcentajes restantes corresponden entonces al isómero ramificado. Por lo tanto, en el caso de una regioselectividad de 50 % se producen n-aldehído e iso-aldehído en partes iguales.

35 Con el compuesto (1) según la invención, la regioselectividad se pudo aproximar claramente a la marca 50 %, que representa una proporción equilibrada de n-aldehído e iso-aldehído, en comparación con el ligando comparativo (2).

Los ensayos realizados demuestran que las tareas planteadas se solucionan mediante el compuesto (1) según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto de la Fórmula (I):



5 seleccionandose

R^1, R^2, R^3, R^4 a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo,

pudiendo estar sustituidos los citados grupos alquilo como sigue:

10 grupos -(C₁-C₁₂)-alquilo sustituidos y grupos -(C₁-C₁₂)-alcoxi sustituidos, en dependencia de su longitud de cadena, pueden presentar uno o varios sustituyentes: los sustituyentes se seleccionan, independientemente entre sí, entre -(C₃-C₁₂)-cicloalquilo, -(C₃-C₁₂)-heterocicloalquilo, -(C₆-C₂₀)-arilo, flúor, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo, no representando al menos uno de los restos R^1, R^2, R^3, R^4 -H.

2.- Compuesto según la reivindicación 1, seleccionándose R^2 y R^4 a partir de: -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

3.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 o 2, representando R^2 -O-(C₁-C₁₂)-alquilo.

4.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, representando R^4 -(C₁-C₁₂)-alquilo.

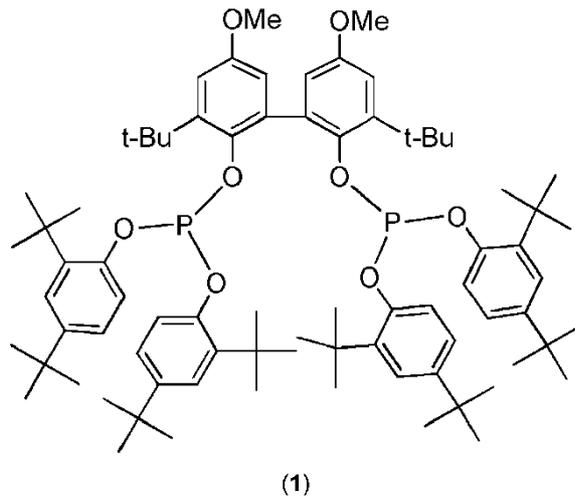
15 5.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 4, seleccionándose R^2 a partir de: -Me, -tBu, -OMe.

6.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 5, representando R^2 -OMe.

7.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 6, seleccionándose R^4 a partir de: -Me, -tBu.

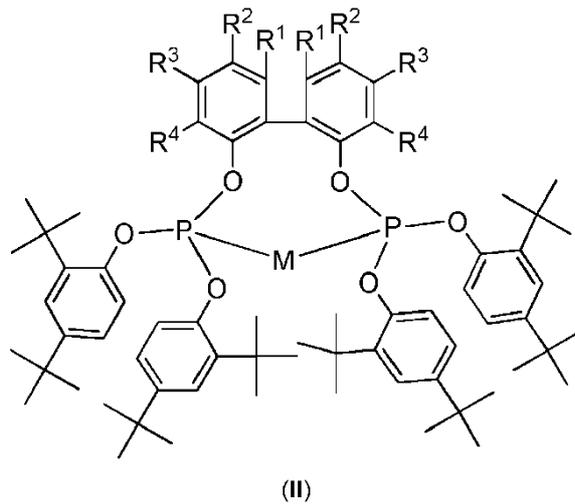
8.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, representando R^4 -tBu.

9.- Compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 8 según la Fórmula (1):



10.- Complejo según la Fórmula (II):

5



seleccionandose

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo,

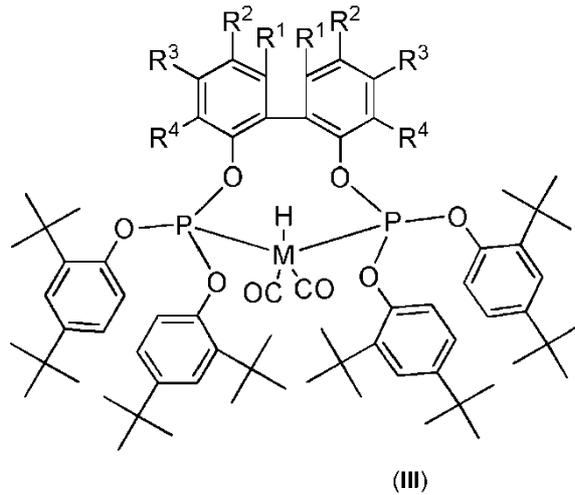
10 pudiendo estar sustituidos los citados grupos alquilo como sigue:

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

no representando al menos uno de los restos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 -H,

15 y seleccionándose M a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

11.- Complejo según la Fórmula (III):



seleccionandose

R^1, R^2, R^3, R^4 a partir de: -H, -(C₁-C₁₂)-alquilo, -O-(C₁-C₁₂)-alquilo,

5 pudiendo estar sustituidos los citados grupos alquilo como sigue:

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

no representando al menos uno de los restos R^1, R^2, R^3, R^4 -H,

10 y seleccionándose M a partir de: Rh, Ru, Co, Ir.

12.- Complejo según la reivindicación 10 u 11, siendo M = Rh.

13.- Empleo de un compuesto según la reivindicación 1 a 9 en un complejo ligando-metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

14.- Procedimiento que comprende los pasos de procedimiento:

- 15
- a) disposición de una olefina,
 - b) adición de un complejo según una de las reivindicaciones 10 u 11, o de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9 y una sustancia que presenta un metal seleccionado a partir de: Rh, Ru, Co, Ir,
 - c) alimentación de H₂ y CO,
 - d) calentamiento de la mezcla de reacción, transformándose la olefina en un aldehído.

20