

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
9. Juni 2016 (09.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/087301 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 9/6574 (2006.01) C07C 45/50 (2006.01)
C07B 41/06 (2006.01) C07F 9/145 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/077755

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. November 2015 (26.11.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14196185.4 4. Dezember 2014 (04.12.2014) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1 - 11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **DYBALLA, Katrin Marie**
[DE/DE]; Börster Weg 83, 45657 Recklinghausen (DE).
FRANKE, Robert [DE/DE]; Uerdinger Str. 3, 45772 Marl
(DE). **FRIDAG, Dirk** [DE/DE]; Augustusstr. 12, 45721

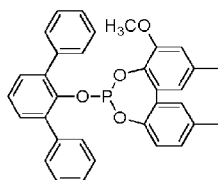
Haltern am See (DE). **HESS, Dieter** [DE/DE]; Langehegge
145, 45770 Marl (DE). **GEILEN, Frank** [DE/DE];
Weseler Str. 55 A, 45721 Haltern am See (DE). **BÖRNER,**
Armin [DE/DE]; Im Winkel 40, 18059 Rostock (DE).
SELENT, Detlef [DE/DE]; Hirtenweg 68, 18059 Rostock
(DE). **UHLEMANN, Marcus** [DE/DE]; Wachenheimer
Str. 84, 65835 Liederbach am Taunus (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

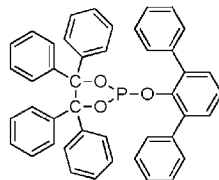
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TERPHENYL-2-OXY-PHOSPHITES AS LIGANDS IN HYDROFORMYLATION CATALYSTS

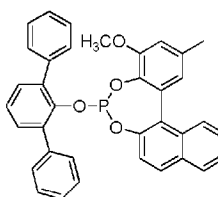
(54) Bezeichnung : TERPHENYL-2-OXY-PHOSPHITE ALS LIGANDEN IN HYDROFORMYLIERUNGS- KATALYSATOREN



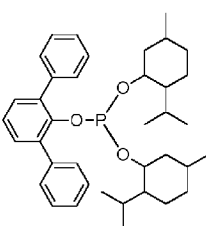
(7)



(12)



(4)



(11)

(57) Abstract: The invention relates to terphenyl-2-oxy-
phosphites described by the Markush formulae (I)-(IV),
which are used as ligands in hydroformylation catalysts. The
following are four representative examples of the four
Markush formula classes.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht werden die durch
Markush Formeln (I)-(IV) beschriebenen Terphenyl-2-oxy-
phosphite, die als Liganden in Hydroformylierungs-
Katalysatoren eingesetzt werden. Nachstehend vier
representative Beispiele der vier Markush Formula Klassen.

WO 2016/087301 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

TERPHENYL-2-OXY-PHOSPHITE ALS LIGANDEN IN HYDROFORMYLIERUNGS- KATALYSATOREN

Die Erfindung betrifft Monophosphite, die ein Diphenylphenol aufweisen. Des Weiteren deren Verwendung als Liganden in der Hydroformylierung.

5

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als Hydroformylierung bzw. Oxidierung bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der

10 Elemente verwendet. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite mit jeweils dreiwertigen Phosphor PIII. Eine gute Übersicht über den Stand der Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996 bzw. R. Franke, D. Selent, A.

15 Börner, „Applied Hydroformylation“, Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

Jede katalytisch aktive Zusammensetzung hat ihre spezifischen Vorzüge. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt kommen daher unterschiedliche katalytisch aktive Zusammensetzungen zum Einsatz.

20

In EP 0 155 508 B1 werden unterschiedliche Monophosphite aufgezeigt. Die abgebildeten Monophosphite weisen alle eine symmetrische Biphenyleinheit auf, d.h. die beiden Phenylringe lassen sich durch eine zwischen ihnen liegende Spiegelebene aufeinander abbilden. Die einzige Ausnahme stellt die Verbindung 16 in Tabelle 6 (Seite 58) dar. Dieser

25 Ligand wurde nur zu Vergleichsversuchen verwendet, und weist mit einem Wert von 0,22 eine niedrige Umsatzrate auf.

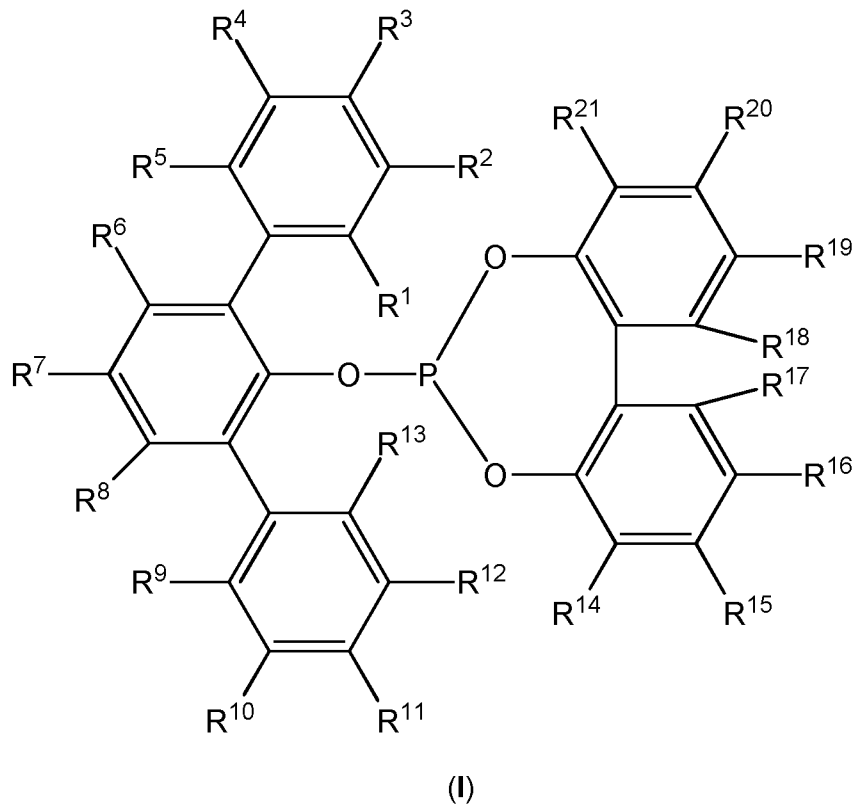
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Monophosphite bereitzustellen, welche gegenüber den bekannten Monophosphiten vorteilhafte Eigenschaften in der Hydroformylierung

30 aufweisen. Insbesondere bestand die Aufgabe darin, neue Liganden bereitzustellen, deren Einsatz gegenüber strukturverwandten Monophosphiten, welche ebenfalls eine Biphenoleinheiten aufweisen, zu einer verbesserten Ausbeute führen. Die verbesserte Ausbeute sollte bei zumindest einem Olefin realisiert werden.

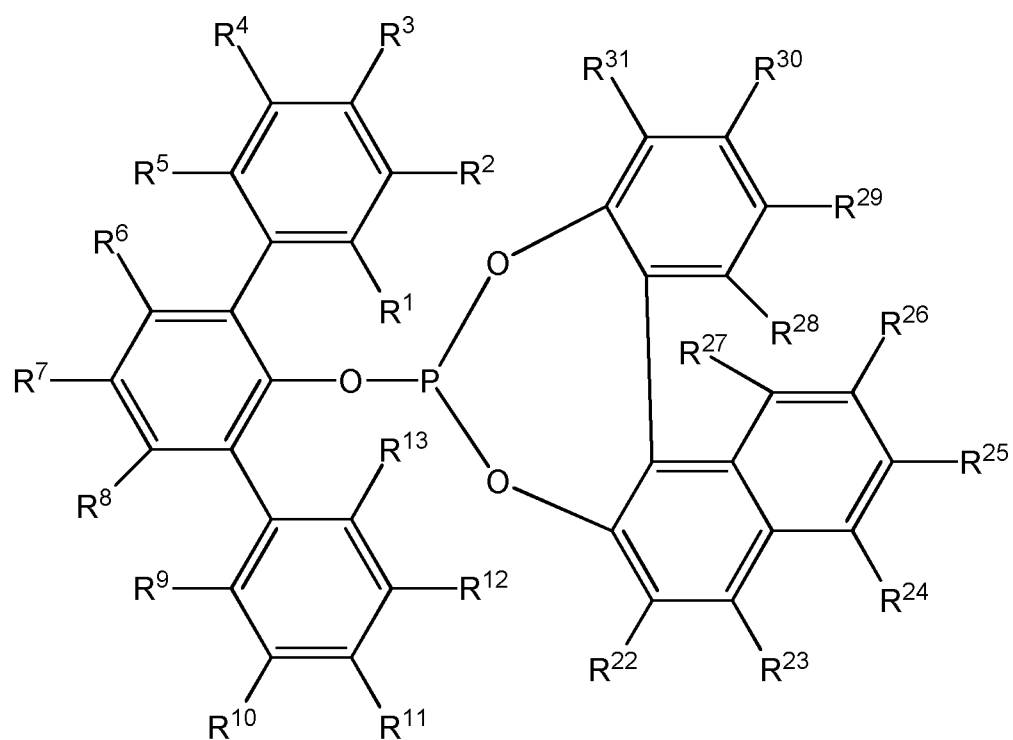
Die Aufgabe wird gelöst durch eine Verbindung nach Anspruch 1.

Verbindung, welche eine der allgemeinen Strukturen **I** bis **IV** aufweist:

5

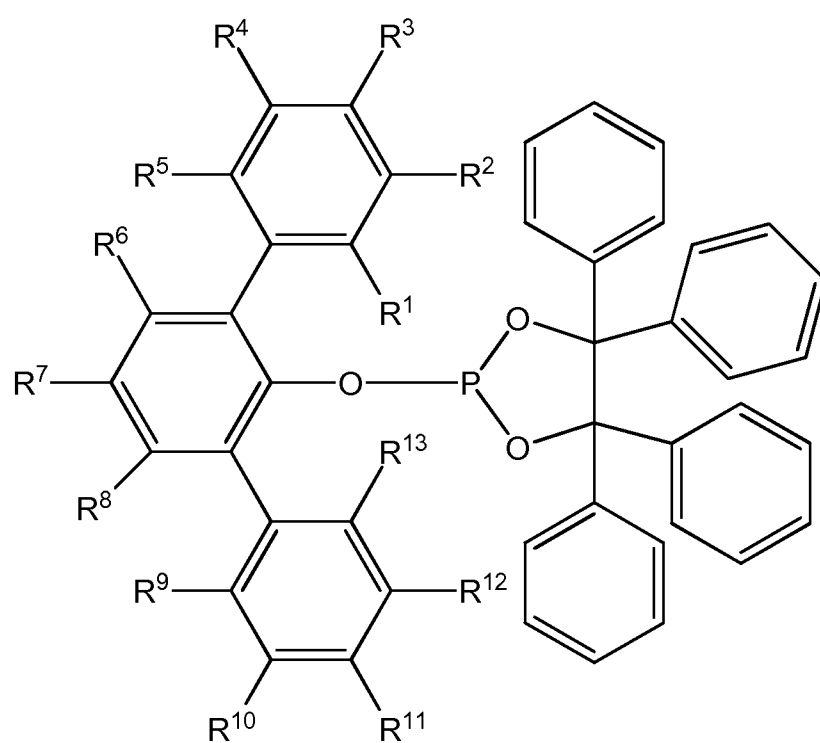


3

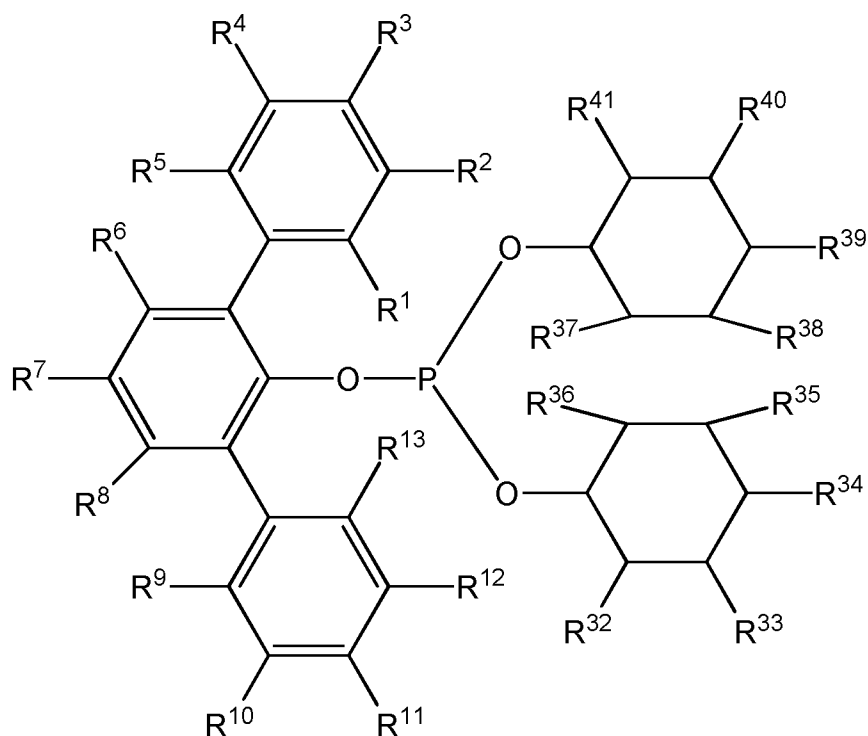


(II)

5



(III)



(IV)

5 wobei

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}$ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

10 $R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}$ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

$R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}, R^{31}$ ausgewählt sind aus:

15 -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

$R^{32}, R^{33}, R^{34}, R^{35}, R^{36}, R^{37}, R^{38}, R^{39}, R^{40}, R^{41}$ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen,

20 -COOH, -OH, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

wobei die genannten Alkyl- und Arylgruppen substituiert sein können,
und die beiden Reste mindestens eines der vier folgenden Restepaare nicht für den gleichen Rest stehen: R^{14} und R^{21} , R^{15} und R^{20} , R^{16} und R^{19} , R^{17} und R^{18} .

- 5 Durch das Merkmal „und die beiden Reste mindestens eines der vier folgenden Restepaare nicht für den gleichen Rest stehen: R^{14} und R^{21} , R^{15} und R^{20} , R^{16} und R^{19} , R^{17} und R^{18} “ wird zum Ausdruck gebracht, dass es sich bei mindestens einem der beiden Biphenol-Flügel-Baustein um ein unsymmetrisches Biphenol handelt. Es besteht auch die Möglichkeit, dass beide Biphenol-Flügel-Baustein gleichzeitig unsymmetrisch sind. Bei unsymmetrischen Biphenolen
10 lassen sich die beiden Aromaten nicht durch eine zwischen ihnen liegende Spiegelebene aufeinander abbilden.

Zugelassen sind folgende Restepaarungen, wie beispielsweise:

- R^{14} ungleich R^{21} , R^{15} gleich R^{20} , R^{16} gleich R^{19} , R^{17} gleich R^{18} ,
15 R^{14} gleich R^{21} , R^{15} gleich R^{20} , R^{16} ungleich R^{19} , R^{17} gleich R^{18} .

Ober aber auch Restepaarungen bei denen mehr als nur ein Paar ungleich ist, wie beispielsweise:

- R^{14} ungleich R^{21} , R^{15} gleich R^{20} , R^{16} ungleich R^{19} , R^{17} gleich R^{18} ;
20 R^{14} ungleich R^{21} , R^{15} ungleich R^{20} , R^{16} ungleich R^{19} , R^{17} gleich R^{18} .

Ausgeschlossen wird lediglich der Fall, bei dem alle vier Restepaare jeweils paarweise für den gleichen Rest stehen:

- R^{14} gleich R^{21} , R^{15} gleich R^{20} , R^{16} gleich R^{19} , R^{17} gleich R^{18} .
25 Hierbei würde es sich um ein symmetrisches Biphenol handeln.

- (C_1-C_{12}) -Alkyl und $O-(C_1-C_{12})$ -Alkyl können jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste substituiert sein, die ausgewählt sind unter (C_3-C_{12}) -Cycloalkyl, (C_3-C_{12}) -Heterocycloalkyl, (C_6-C_{20}) -Aryl, Fluor, Chlor, Cyano, Formyl, Acyl oder
30 Alkoxycarbonyl.

(C_6-C_{20}) -Aryl und $-(C_6-C_{20})$ -Aryl- (C_6-C_{20}) -Aryl- können jeweils unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste substituiert sein, die ausgewählt sind unter

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -Halogen (wie Cl, F, Br, I), -COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl-CON[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂.

- 5 Im Rahmen der Erfindung umfasst der Ausdruck -(C₁-C₁₂)-Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um unsubstituierte geradkettige oder verzweigte -(C₁-C₈)-Alkyl- und ganz bevorzugt -(C₁-C₆)-Alkylgruppen. Beispiele für -(C₁-C₁₂)-Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Ethylpropyl-, n-Hexyl-, 2-Hexyl-, 2-Methylpentyl-, 3-Methylpentyl-, 4-Methylpentyl-, 1,1-Dimethylbutyl-, 1,2-Dimethylbutyl-, 2,2-Dimethylbutyl-, 1,3-Dimethylbutyl-, 2,3-Dimethylbutyl-, 3,3-Dimethylbutyl-, 1,1,2-Trimethylpropyl-, 1,2,2-Trimethylpropyl-, 1-Ethylbutyl-, 1-Ethyl-2-methylpropyl-, n-Heptyl-, 2-Heptyl-, 3-Heptyl-, 2-Ethylpentyl-, 1-Propylbutyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, Nonyl-, Decyl.

15

Die Erläuterungen zum Ausdruck -(C₁-C₁₂)-Alkyl gelten auch für die Alkylgruppen in -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, also in -(C₁-C₁₂)-Alkoxy. Vorzugsweise handelt es sich dabei um unsubstituierte geradkettige oder verzweigte -(C₁-C₆)-Alkoxygruppen.

- 20 Substituierte -(C₁-C₁₂)-Alkylgruppen und substituierte -(C₁-C₁₂)-Alkoxygruppen können in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge, einen oder mehrere Substituenten aufweisen. Die Substituenten sind vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl, -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, Fluor, Chlor, Cyano, Formyl, Acyl oder Alkoxycarbonyl.

25

Der Ausdruck -(C₃-C₁₂)-Cycloalkyl umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung mono-, bi- oder tricyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 12, insbesondere 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Dazu zählen Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl-, Cyclododecyl-, Cyclopentadecyl-, Norbornyl- oder Adamantyl.

- 30 Ein Beispiel für ein substituiertes Cycloalkyl wäre Menthyl.

Der Ausdruck -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkylgruppen umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung nichtaromatische, gesättigte oder teilweise ungesättigte cycloaliphatische Gruppen mit 3 bis 12, insbesondere 5 bis 12, Kohlenstoffatomen. Die -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkylgruppen weisen

vorzugsweise 3 bis 8, besonders bevorzugt 5 oder 6, Ringatome auf. In den Heterocycloalkylgruppen sind im Unterschied zu den Cycloalkylgruppen 1, 2, 3 oder 4 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome oder heteroatomhaltige Gruppen ersetzt. Die Heteroatome oder die heteroatomhaltige Gruppen sind vorzugsweise ausgewählt unter -O-, -S-,
 5 -N-, -N(=O)-, -C(=O)- oder -S(=O)-. Beispiele für -(C₃-C₁₂)-Heterocycloalkylgruppen Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuryl, Tetrahydropyranyl und Dioxanyl.

Der Ausdruck -(C₆-C₂₀)-Aryl und -(C₆-C₂₀)-Aryl-(C₆-C₂₀)-Aryl- umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung mono- oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffreste. Diese weisen 6 bis
 10 20 Ringatome, besonders bevorzugt 6 bis 14 Ringatome, insbesondere 6 bis 10 Ringatome, auf. Aryl steht vorzugsweise für -(C₆-C₁₀)-Aryl und -(C₆-C₁₀)-Aryl-(C₆-C₁₀)-Aryl-. Aryl steht insbesondere für Phenyl, Naphthyl, Indenyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl, Chrysenyl, Pyrenyl, Coronenyl. Insbesondere steht Aryl für Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl.

15 Substituierte -(C₆-C₂₀)-Arylgruppen und -(C₆-C₂₀)-Aryl-(C₆-C₂₀)-Arylgruppen können, in Abhängigkeit von der Ringgröße, einen oder mehrere (z.B. 1, 2, 3, 4 oder 5) Substituenten aufweisen. Diese Substituenten sind vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt unter -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -Halogen (wie Cl, F, Br, I), -
 20 COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -(C₆-C₂₀)-Aryl-CON[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂.

Substituierte -(C₆-C₂₀)-Arylgruppen und -(C₆-C₂₀)-Aryl-(C₆-C₂₀)-Arylgruppen sind vorzugsweise substituierte -(C₆-C₁₀)-Arylgruppen und -(C₆-C₁₀)-Aryl-(C₆-C₁₀)-Arylgruppen, insbesondere substituiertes Phenyl oder substituiertes Naphthyl oder substituiertes Anthracenyl. Substituierte
 25 -(C₆-C₂₀)-Arylgruppen tragen vorzugsweise eine oder mehrere z.B. 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter -(C₁-C₁₂)-Alkylgruppen, -(C₁-C₁₂)-Alkoxygruppen.

In einer Ausführungsform sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ ausgewählt aus:

30 -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl.

In einer Ausführungsform sind R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ ausgewählt aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl.

In einer Ausführungsform sind R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl.

5 In einer Ausführungsform sind R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl.

In einer Ausführungsform sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

10

In einer Ausführungsform sind R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

15 In einer Ausführungsform sind R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

In einer Ausführungsform sind R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

20 In einer Ausführungsform sind R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

25 In einer Ausführungsform sind R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

In einer Ausführungsform sind R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

30 In einer Ausführungsform sind R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl.

In einer Ausführungsform sind R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} ausgewählt aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl.

In einer Ausführungsform stehen R^{14} und R^{21} nicht für den gleichen Rest.

In einer Ausführungsform stehen R^{15} und R^{20} nicht für den gleichen Rest.

5

In einer Ausführungsform stehen R^{16} und R^{19} nicht für den gleichen Rest.

In einer Ausführungsform stehen R^{17} und R^{18} nicht für den gleichen Rest.

10 In einer Ausführungsform weist die Verbindung die allgemeinen Strukturen **I** auf.

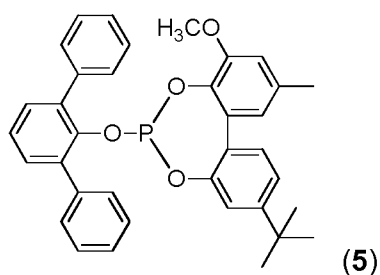
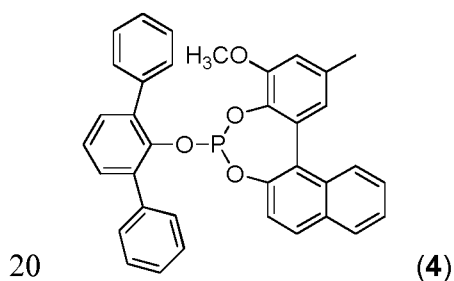
In einer Ausführungsform weist die Verbindung die allgemeinen Strukturen **II** auf.

In einer Ausführungsform weist die Verbindung die allgemeinen Strukturen **III** auf.

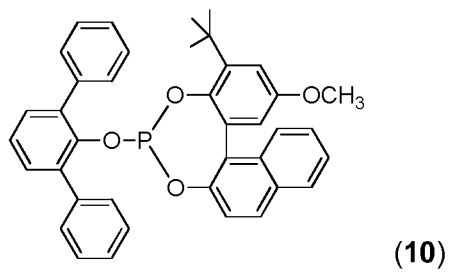
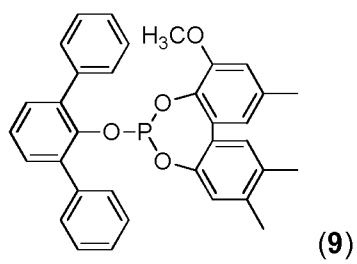
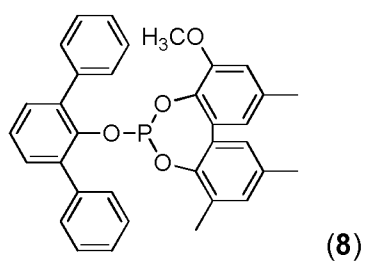
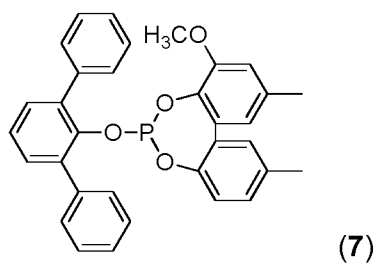
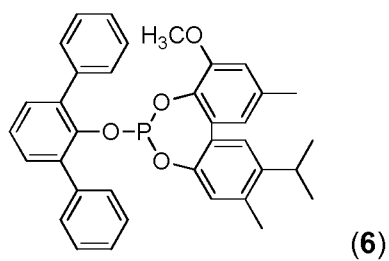
15

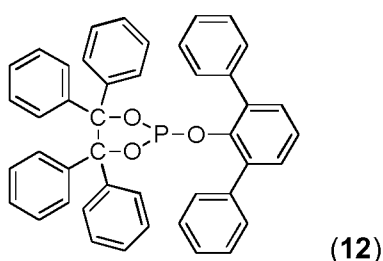
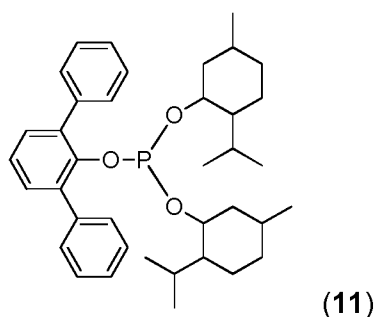
In einer Ausführungsform weist die Verbindung die allgemeinen Strukturen **IV** auf.

In einer Ausführungsform weist die Verbindung eine der folgenden Strukturen **(4)** bis **(12)** auf:



10





- 5 Neben den Verbindungen wird auch ein Komplex beansprucht, welcher diese Verbindungen umfasst.

Komplex umfassend:

- eine zuvor beschriebene Verbindung,
- 10 - ein Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Metall Rh.

- Siehe hierzu R. Franke, D. Selent, A. Börner, „Applied Hydroformylation“, Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803; S. 5688 Schema 12 „General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst“ und darin zitierte Literaturstellen sowie P. W. N. M. van Leeuwen, in Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000 unter anderem S. 48 ff, S.233 ff. und darin zitierte Literaturstellen sowie K.D. Wiese und D. Obst in Top. Organomet. Chem. 2006, 18, 1-13; Springer Verlag Berlin
- 15
- 20 Heidelberg 2006 S. 6 ff sowie darin zitierte Literaturstellen.

Des Weiteren wird die Verwendung der Verbindung als Ligand in einem Ligand-Metall-Komplex zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion beansprucht.

Verwendung einer zuvor beschriebenen Verbindung in einem Ligand-Metall-Komplex zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

Das Verfahren bei dem die Verbindung als Ligand in einem Ligand-Metall-Komplex zur
5 Umsetzung eines Olefins zu einem Aldehyd eingesetzt wird, wird ebenfalls beansprucht.

Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen eines Olefins,
 - b) Zugabe eines zuvor beschriebenen Komplexes,
 - 10 oder einer zuvor beschriebenen Verbindung und einer Substanz, welche ein Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir aufweist,
 - c) Zuführen von H₂ und CO,
 - d) Erwärmen des Reaktionsgemisches, wobei das Olefin zu einem Aldehyd umgesetzt wird.
- 15 Hierbei können die Verfahrensschritte a) bis d) in beliebiger Reihenfolge erfolgen.

In einer bevorzugten Variante des Verfahrens ist das Metallatom Rh.

Es kann hierbei auch ein Überschuss an Liganden verwendet werden und nicht zwangsläufig
20 jeder Ligand liegt gebunden in Form eines Ligand-Metall-Komplexes vor, sondern ist als freier Ligand im Reaktionsgemisch enthalten.

Die Reaktion wird bei üblichen Bedingungen durchgeführt.

25 Bevorzugt sind eine Temperatur von 80 °C bis 200 °C und ein Druck von 1 bar bis 300 bar.
Besonders bevorzugt sind eine Temperatur von 100 °C bis 160 °C und ein Druck von 15 bar bis 250 bar.

Die Edukte für die Hydroformylierung gemäß dem Verfahren der Erfindung sind Olefine oder
30 Gemische von Olefinen, insbesondere Monoolefine mit 2 bis 24, bevorzugt 3 bis 16, besonders bevorzugt 3 bis 12 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen, wie z.B. 1-Propen, 1- oder 2-Penten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 3-Methyl-1-buten, 1-, 2- oder 3-, Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C₆-Olefinmisch (Dipropen), Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexene, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methyl-2-

hepten, 6-Methyl-2-hepten, 2-Ethyl-1-hexen, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende C₈-Olefingemisch (Dibuten), Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C₉-Olefingemisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C₁₂-Olefingemisch (Tetrapropen oder Tribututen), Tetradecene, Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C₁₆-Olefingemisch (Tetrabutan) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische.

10 Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Alle nachfolgenden Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (Autor), Christina Chai (Autor), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6. Auflage, Oxford 2009).

Phosphortrichlorid (Aldrich) wurde vor dem Einsatz unter Argon destilliert. Alle präparativen Arbeiten erfolgten in ausgeheizten Gefäßen. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Chemische Verschiebungen (δ) werden in ppm angegeben. Die Referenzierung der ³¹P-NMR-Signale erfolgte gemäß: $SR_{31P} = SR_{1H} * (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, and Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman and Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).

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

Synthese

Biphenole

Die Synthese der Biphenole erfolgt analog zu DE102013203865 und DE102013203867.

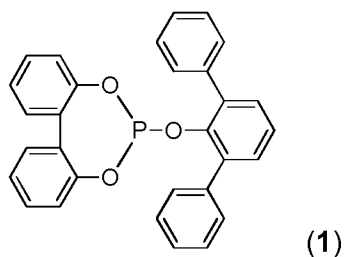
2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin

(Vorstufe)

Chlorophosphite lassen sich durch Zusatz von Phosphortrichlorid in Gegenwart einer Base herstellen. Die Synthese des 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin erfolgte gemäß „Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis – Design and Synthesis“ von Paul C.J. Kamer und Piet W.N.M. van Leeuwen; John Wiley and Sons, 2012; unter anderem S. 94 ff. und darin zitierte Literaturstellen.

10 6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin.

(Vergleichsverbindung)



Eine Lösung von 2,6-Diphenylphenol (0,491 g; 1,99 mmol) in Toluol (9 ml) wurde mit Triethylamin (1,851 g; 18,293 mmol) versetzt und die erhaltene Mischung tropfenweise bei 0°C zu einer Lösung von 6-Chlorodibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin (0,500 g; 1,99 mmol) in Toluol (9 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der erhaltene Rückstand aus heißem Toluol (3 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,536 g (1,164 mmol; 58 %).

Elementaranalyse (berechnet für C₃₀H₂₁O₃P = 460,44 g/ mol) C 78,30 (78,25); H 4,72 (4,60) %.

³¹P-NMR (CD₂Cl₂): 146,0 ppm.

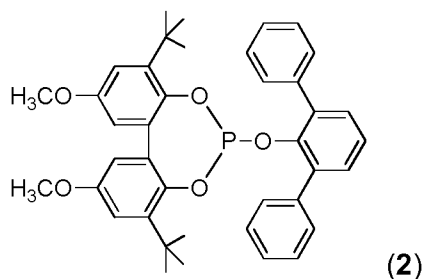
¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6,12 (m, 2 H); 7,21 (m, 4 H); 7,35-7,40 (m, 3 H); 7,43-7,46 (m, 2 H); 7,52-7,57 (m, 6 H); 7,59-7,64 (m, 4 H) ppm.

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): 122,5; 125,2; 125,5; 127,9; 128,9; 129,5; 129,8; 131,1; 131,2; 136,4; 136,5; 138,9; 146,5 (d, *J*_{CP} = 8,5 Hz); 149,0 (d, *J*_{CP} = 4,7 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: *m/e* 461,13018 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4,8-di-*tert*-butyl-2,10-**dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin.**

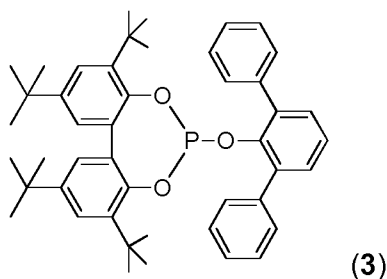
(Vergleichsverbindung)



- 5 Eine Lösung von 2,6-Diphenylphenol (0,411 g; 1,65 mmol) in Toluol (8 ml) wurde mit Triethylamin (1,529 g; 15,11 mmol) versetzt und die erhaltene Mischung tropfenweise bei 0°C zu einer Lösung von 4,8-Di-*tert*-butyl-6-chloro-2,10-dimethoxydibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin (0,697 g; 1,65 mmol) in Toluol (6 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur und für 5 h bei 70 °C
- 10 gerührt. Dann wurde die Mischung filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde aus Hexan (4 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,417 g (0,659 mmol; 40 %).
- Elementaranalyse (berechnet für C₄₀H₄₁O₅P = 632,70 g/ mol) C 75,95 (75,93); H 6,52 (6,53); P 5,01 (5,00) %.
- 15 ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): 140,9 ppm.
- ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,37 (s, 18 H); 3,84 (s, 6 H); 6,51 (d, ⁵J_{HH} = 3,1 Hz, 2 H, H_{arom}); 6,89-7,95 (m, br, 15 H, H_{arom}) ppm.
- ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): 31,1; 35,5; 55,9; 113,0; 114,5; 125,2; 126,5-131,0 (broad, overlapping signals); 133,8 (d, J_{CP} = 4,0 Hz); 141,5 (d, J_{CP} = 6,3 Hz); 142,6; 144,8; 156,1 ppm.
- 20 ESI-TOF/HRMS: m/e 633,27654 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyldibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepin.

(Vergleichsverbindung)



Eine Lösung von 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,616 g; 1,50 mmol) in Toluol (13 ml) wurde mit Triethylamin (1,390 g; 13,74 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt.

- 5 Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von (2,6-Diphenylphenoxy)dichlorophosphin (0,521 g; 1,50 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt, der erhaltene Rückstand in Dichlormethan (3 ml) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der erhaltene Feststoff bei 50°C / 0,1 mbar
- 10 getrocknet. Ausbeute: 0,955 g (1,394 mmol; 93 %).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{46}H_{53}O_3P$ = 684,90 g/ mol) C 80,60 (80,67); H 7,71 (7,80); P 4,36 (4,52) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 138,7 ppm.

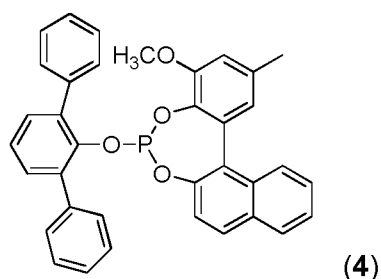
- 1H -NMR (CD_2Cl_2): 1,29-1,46 (m, br, 36 H, $C(CH_3)_3$); 6,76-7,13 (m, br, 4 H, H_{arom}); 7,30-7,34
- 15 (m, 1 H, H_{arom}); 7,34-7,40 (m, 2 H, H_{arom}); 7,40-7,87 (m, br, 10 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 31,3; 31,3; 31,7; 34,9; 35,6; 124,6; 125,2; 125,7; 126,7; 128,6; 129,4; 133,0; 137,7; 138,4; 140,5; 143,5; 144,9; 145,5; 146,9; 150,2; zusätzliche breite Signale zwischen 127 und 131 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 685,38089 ($M+H$)⁺.

20

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4-methoxy-2-methylbenzo[d]naphtho[1,2-f][1,3,2]dioxaphosphin.



Eine Lösung von 1-(2-Hydroxy-3-methoxy-5-methylphenyl)naphthalin-2-ol (0,468 g; 1,670 mmol) in Toluol (12 ml) wurde mit Triethylamin (1,548 g; 15,296 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin (0,580 g; 1,670 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur und für 2 h bei 70 °C gerührt. Die Mischung wurde über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Feststoff wurde bei 50°C / 0,1 mbar getrocknet und durch Säulenchromatografie gereinigt (Hexan/Dichlormethan, 1:2, R_f = 0,5). Ausbeute: 0,760 g (1,370 mmol; 97 %).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{36}H_{27}O_4P$ = 554,58 g/mol) C 78,04 (77,97); H 4,94 (4,91); P 5,53 (5,58) %.

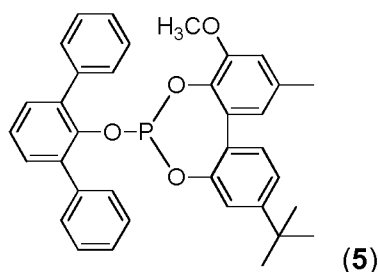
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 145,5; 149,4 ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): 2,39-2,54 (2s, 3 H); 3,77-3,95 (2s, 3 H); 6,16 (m, 1 H, H_{arom}); 6,79 (m, 1 H, H_{arom}); 6,91-6,94 (m, 1 H, H_{arom}); 7,29-7,40 (m, 2 H, H_{arom}); 7,40-7,46 (m, 7 H, H_{arom}); 7,50-7,55 (m, 2 H, H_{arom}); 7,55-7,65 (m, 5 H, H_{arom}); 7,90-7,95 (m, 1 H, H_{arom}); 8,05-8,11 (m, 1 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 21,6; 56,1; 112,9; 121,8; 124,3; 125,2; 126,0; 126,8; 127,7; 128,4; 128,6; 128,8; 129,5; 130,6; 131,3; 131,8; 132,1; 135,0; 135,6; 136,5 (d, J_{CP} = 4,3 Hz); 138,9; 146,3 (d, J_{CP} = 6,8 Hz); 147,3 (d, J_{CP} = 6,6 Hz); 152,4 (d, J_{CP} = 2,5 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 555,17222 ($M+H$)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-9-(*tert*-butyl)-4-methoxy-2-methyldibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphin.



Eine gerührte Lösung von 4'-(*tert*-Butyl)-3-methoxy-5-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,479 g; 1,67 mmol) in Toluol (12 ml) wurde mit Triethylamin (1,550 g; 15,32 mmol) versetzt und auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin (0,581 g; 1,673 mmol) in Toluol (3 ml) wurde tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht

gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt und der erhaltene Feststoff bei 50 °C / 0,1 mbar getrocknet. Ausbeute: 0,890 g (1,588 mmol; 96 %).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{36}H_{33}O_4P$ = 560,63 g/ mol) C 77,07 (77,13); H 5,96 (5,93); P 5,62 (5,52) %.

5 ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 144,5 ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): 41 (s, 9 H); 3,82 (s, 3 H); 6,81 (m, 3 H, H_{arom}); 7,21-7,64 (m, 15 H, H_{arom}) ppm.

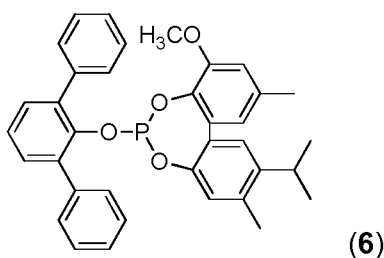
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 21,7; 31,5; 35,0; 56,4; 112,9; 119,3; 121,5; 122,3; 125,0; 125,7; 127,7; 128,4; 128,6; 129,4; 130,7; 131,1; 132,3 (d, J_{CP} = 3,8 Hz); 135,5; 136,3 (d, J_{CP} = 3,5 Hz);

10 138,9; 146,9 (d, J_{CP} = 4,0 Hz); 149,8 (d, J_{CP} = 8,1 Hz); 151,9; 153,1 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 561,21916 ($M+H$)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-2-isopropyl-8-methoxy-3,10-dimethyldibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin.

15



Eine Lösung von 5'-Isopropyl-3-methoxy-4',5-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,478 g; 1,670 mmol) in Toluol (12 ml) wurde mit Triethylamin (1,548 g; 15,296 mmol) versetzt. Die Mischung wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin (0,580 g; 1,670 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt, der erhaltene Feststoff bei 50 °C getrocknet und durch Säulenchromatografie gereinigt (Dichlormethan, R_f = 0,8). Ausbeute: 0,642 g (1,144 mmol; 69 %).

20 Elementaranalyse (berechnet für $C_{36}H_{33}O_4P$ = 560,63 g/ mol) C 77,07 (77,13); H 5,73 (5,93); P 5,56 (5,52) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 143,7 ppm.

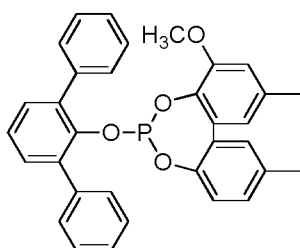
1H -NMR (CD_2Cl_2): (m, 6 H); 2,32 (m, 3 H); 2,40 (m, 3 H); 3,13-3,23 (m, 1 H); 3,76 (s, 3 H); 6,01 (m, 1 H, H_{arom}); 6,77 (m, 2 H, H_{arom}); 7,24 (m, 1 H, H_{arom}); 7,35-7,39 (m, 1 H, H_{arom}); 7,41-

30 7,51 (m, 8 H, H_{arom}); 7,60-7,65 (m, 4 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 19,3; 21,6; 23,5; 23,6; 29,3; 56,1; 112,7; 121,3; 123,2; 125,0; 126,0; 127,8; 128,6; 129,2; 129,8; 130,7; 131,2; 133,0 (d, $J_{\text{CP}} = 3,9$ Hz); 134,9; 135,6; 136,5; 136,7; 139,0; 143,8; 146,6 (d, $J_{\text{CP}} = 5,4$ Hz); 147,4 (d, $J_{\text{CP}} = 8,0$ Hz); 152,0 (d, $J_{\text{CP}} = 2,2$ Hz) ppm.
ESI-TOF/HRMS: m/e 561,21946 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

5

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4-methoxy-2,10-dimethyldibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin.



(7)

10

Eine gerührte Lösung von 3-Methoxy-5,5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,465 g; 1,903 mmol) in Toluol (12 ml) wurde mit Triethylamin (1,764 g; 17,433 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin (0,661 g; 1,903 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der erhaltene Feststoff aus Hexan (20 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,804 g (1,550 mmol; 82 %).

15

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P} = 518,55$ g/mol) C 76,38 (76,44); H 5,18 (5,25); P 5,97 (5,97) %.

20 ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 144,9 ppm.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): (m, 6 H); 3,75 (s, 3 H); 5,86 (m, 1 H, H_{arom}); 6,76 (m, 2 H, H_{arom}); 6,92 (m, 1 H, H_{arom}); 7,19 (m, 1 H, H_{arom}); 7,36 (m, 1 H, H_{arom}); 7,40-7,55 (m, 8 H, H_{arom}); 7,60-7,68 (m, 4 H, H_{arom}) ppm.

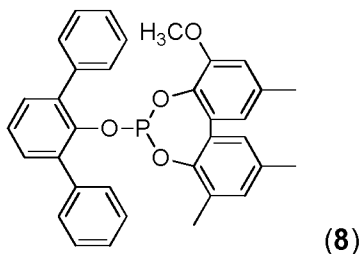
25

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 20,9; 21,6; 56,0; 112,9; 121,4; 121,8; 125,1; 127,7; 128,8; 129,9; 130,1; 130,7; 131,3; 132,7 (d, $J_{\text{CP}} = 3,5$ Hz); 134,4; 135,1; 135,7; 136,4 (d, $J_{\text{CP}} = 4,4$ Hz); 139,0; 146,4 (d, $J_{\text{CP}} = 6,8$ Hz); 147,6 (d, $J_{\text{CP}} = 7,4$ Hz); 152,0 (d, $J_{\text{CP}} = 2,5$ Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 519.17235 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

30

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4-methoxy-2,8,10-trimethyldibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin.



Eine Lösung von 3-Methoxy-3',5,5'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,492 g; 1,903 mmol) in
 5 Toluol (18 ml) wurde mit Triethylamin (1,764 g; 17,435 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt.
 Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin (0,727 g;
 2,094 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über
 Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt, der
 erhaltene Feststoff bei 50°C / 0,1 mbar getrocknet und durch Säulenchromatografie gereinigt
 10 (Hexan/Dichlormethan, 1:1, $R_f = 0,5$). Ausbeute: 0,946 g (1,776 mmol; 81 %).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{34}H_{29}O_4P = 532,57$ g/mol) C 76,56 (76,68); H 5,44 (5,49);
 P 5,95 (5,82) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 145,6 ppm.

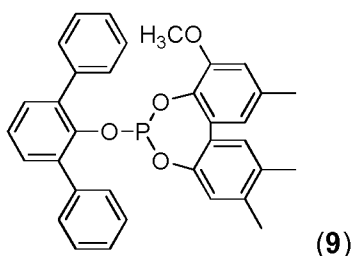
1H -NMR (CD_2Cl_2): (m, 3 H); 2,42 (m, 6 H); 3,84 (s, 3 H); 6,77 (m, 2 H, H_{arom}); 7,03 (m, 2 H,
 15 H_{arom}); 7,29-7,34 (m, 5 H, H_{arom}); 7,34-7,37 (m, 1 H, H_{arom}); 7,37-7,40 (m, 1 H, H_{arom}); 7,44 (m,
 1 H, H_{arom}); 7,47 (m, 1 H, H_{arom}); 7,55-7,62 (m, 4 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 17,0; 21,0; 21,6; 56,3; 112,8; 122,0; 125,0; 127,4; 128,2; 128,3; 129,3;
 129,8; 130,3; 130,5; 130,8 (d, $J_{CP} = 3,3$ Hz); 131,0; 131,4; 132,7 (d, $J_{CP} = 3,6$ Hz); 134,2;
 135,1; 136,0 (d, $J_{CP} = 3,1$ Hz); 138,9; 139,0; 146,2; 146,3 (d, $J_{CP} = 6,9$ Hz); 151,7 (d, $J_{CP} = 2,0$
 20 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 533,18778 ($M+H$)⁺.

**6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-8-methoxy-2,3,10-
 trimethyldibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin.**

25



Eine gerührte Suspension von 3-Methoxy-4',5,5'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol (0,492 g; 1,903 mmol) in Toluol (18 ml) wurde mit Triethylamin (1,764 g; 17,435 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxydichlorphosphin (0,727 g; 2,094 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt, der erhaltene Feststoff bei 50°C / 0,1 mbar getrocknet und durch Säulenchromatografie gereinigt (Hexan/Dichlormethan, 1:2, R_f = 0,3). Alternativ wurde die Substanz aus Hexan (23 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,749 g (1,406 mmol; 74 %).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{34}H_{29}O_4P$ = 532,57 g/mol) C 76,56 (76,68); H 5,31 (5,49); P 5,90 (5,82) %.

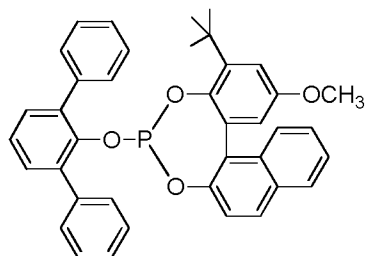
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 144,0 ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): (m, 3 H); 2,33 (m, 3 H); 2,41 (m, 3 H); 3,77 (s, 3 H); 6,02 (m, 1 H, H_{arom}); 6,78 (m, 2 H, H_{arom}); 7,18 (m, 1 H, H_{arom}); 7,35-7,41 (m, 1 H, H_{arom}); 7,42-7,55 (m, 8 H, H_{arom}); 7,64-7,70 (m, 4 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 19,3; 19,9; 21,6; 56,1; 112,7; 121,4; 122,8; 125,1; 127,5 (d, J_{CP} = 2,7 Hz); 127,8; 128,6; 130,4; 130,5; 130,7; 131,3; 132,8 (d, J_{CP} = 3,8 Hz); 133,4; 135,1; 135,6; 136,6 (d, J_{CP} = 4,2 Hz); 138,1; 139,0; 146,6 (d, J_{CP} = 5,7 Hz); 147,8 (d, J_{CP} = 8,1 Hz); 152,0 (d, J_{CP} = 2,0 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 533,18789 ($M+H$)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4-(tert-butyl)-2-methoxybenzo[d]naphtho[1,2-f][1,3,2]dioxaphosphin.



(10)

Eine Lösung von 1-(3-(tert-Butyl)-2-hydroxy-5-methoxyphenyl)naphthalen-2-ol (0,539 g; 1,673 mmol) in Toluol (14 ml) wurde mit Triethylamin (1,550 g; 15,320 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von 2,6-Diphenylphenoxy-

dichlorphosphin (0,581 g; 1,673 mmol) in Toluol (3 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan (3 ml) aufgenommen, die erhaltene Suspension über Kieselgel filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Ausbeute: 0,836 g (1,401 mmol; 86 %). Elementaranalyse (ber. für $C_{39}H_{33}O_4P$ = 596,66 g/ mol) C 78,58 (78,51); H 5,52 (5,57); P 5,28 (5,19) %.

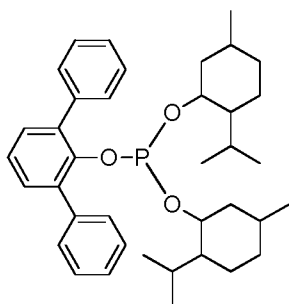
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 148,9 ppm.

1H -NMR (CD_2Cl_2): 16 (s, 9 H); 3,75 (s, 3 H); 6,81 (d, J_{HH} = 3,2 Hz, 1 H, H_{arom}); 6,95 (d, J_{HH} = 3,2 Hz, 1 H, H_{arom}); 6,98 (d, J_{HH} = 8,8 Hz, 1 H, H_{arom}); 7,14-7,19 (m, 6 H, H_{arom}); 7,34-7,42 (m, 3 H, H_{arom}); 7,44-7,49 (m, 4 H, H_{arom}); 7,51-7,56 (m, 2 H); 7,82 (d, J_{HH} = 8,8 Hz, 1 H, H_{arom}); 7,92 (m, 1 H, H_{arom}); 7,98 (m, 1 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 31,2 (d, J_{CP} = 5,7 Hz); 35,3; 55,9; 114,6 (d, J_{CP} = 12,3 Hz); 121,7; 125,3; 125,3; 125,8; 126,1; 126,7; 127,5; 128,4; 128,5; 128,7; 129,3; 130,3; 131,0; 132,1; 132,8; 136,5 (d, J_{CP} = 3,2 Hz); 138,8; 141,9 (d, J_{CP} = 3,8 Hz); 143,9 (d, J_{CP} = 3,0 Hz); 145,9 (d, J_{CP} = 3,0 Hz); 147,0 (d, J_{CP} = 6,0 Hz); 155,4 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 597,21901 ($M+H$) $^+$.

[1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yl bis(2-isopropyl-5-methylcyclohexyl) phosphit.



(11)

Eine Lösung von (-)-Menthol (0,572 g; 3,66 mmol) in Toluol (9 ml) wurde mit Triethylamin (3,392 g; 33,52 mmol) versetzt und die erhaltene Mischung tropfenweise bei Raumtemperatur zu einer Lösung von (2,6-Diphenylphenoxy)dichlorphosphin (0,578 g; 1,66 mmol) in Toluol (12 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt und der erhaltene Feststoff aus Acetonitril (12 ml) umkristallisiert. Ausbeute: 0,570 g (0,971 mmol; 64 %).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{38}H_{51}O_3P$ = 586,79 g/ mol) C 77,61 (77,78); H 8,72 (8,76); P 5,32 (5,28) %.

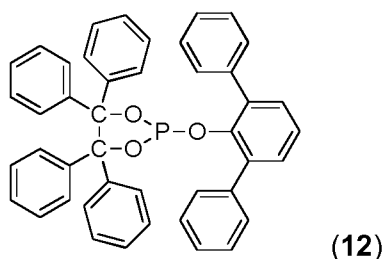
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 143,2 ppm.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 0,43 (m, 3 H); 0,68-0,92 (m, 20 H); 0,92-0,99 (m, 1 H); 0,99-1,12 (m, 2 H); 1,18-1,30 (m, 2 H); 1,30-1,34 (m, 1 H); 1,37-1,47 (m, 1 H); 1,48-1,53 (m, 1 H); 1,53-1,66 (m, 3 H); 1,66-1,77 (m, 1 H); 1,95-2,05 (m, 1 H); 3,44-3,55 (m, 1 H); 3,73-3,85 (m, 1 H); 7,23-7,31 (m, 1 H, H_{arom}); 7,33-7,40 (m, 4 H, H_{arom}); 7,40-7,49 (m, 4 H, H_{arom}); 7,57-7,63 (m, 4 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 15,4; 15,5; 16,0; 21,3; 21,4; 21,4; 22,2; 22,8; 23,3; 24,7; 25,6; 30,1; 31,8; 32,0; 34,5; 34,5; 44,0; 44,0; 44,4; 44,5; 49,1(m); 74,4; 74,5; 74,6; 74,8; 124,2; 127,2; 128,3; 130,4; 130,6; 136,7 (d, $J_{\text{CP}} = 3,0$ Hz); 140,1; 146,9 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 587,36558 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

2-([1,1':3',1''-Terphenyl]-2'-yloxy)-4,4,5,5-tetraphenyl-1,3,2-dioxaphospholan.



Eine Lösung von 2,6-Diphenylphenol (0,614 g; 2,493 mmol) in THF (5 ml) wurde mit einem Äquivalent n-Butyllithium, gelöst in Hexan (8 ml), bei -20°C versetzt. Die Mischung wurde für 20 min bei -20°C gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurde eine Lösung von 2-Chloro-4,4,5,5-tetraphenyl-1,3,2-dioxaphospholan (1,074 g; 2,493 mmol) in THF (6 ml) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, dann Toluol (15 ml) zugegeben und die resultierende Lösung zweimal filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingedampft. Der erhaltene hellgelbe Feststoff wurde für 4 h bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 1,448 g (2,260 mmol; 91 %).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}$ = 640,72 g/mol) C 82,32 (82,48); H 5,39 (5,19); P 4,94 (4,84) %.

^{31}P -NMR (CD_2Cl_2): 144,7 ppm.

^1H -NMR (CD_2Cl_2): 87 (m, 4 H); 6,99 (m, 4 H); 7,08 (m, 2 H); 7,22-7,30 (m, 6 H); 7,30-7,37 (m, 9 H); 7,37-7,45 (m, 8 H) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 94,9 (d, $J_{\text{CP}} = 8,1$ Hz); 125,0; 127,2; 127,3; 127,4; 127,5; 127,7; 128,6; 128,9; 129,0; 130,5; 130,5; 130,8; 136,6 (d, $J_{\text{CP}} = 4,7$ Hz); 138,5; 142,2 (d, $J_{\text{CP}} = 4,6$ Hz); 142,3; 147,0 (d, $J_{\text{CP}} = 9,1$ Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 641,22372 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

5

Arbeitsvorschrift für die Katalyseversuche

Die Hydroformylierung wurde in einem mit Druckkonstanthaltung, Gasflussmessung, Begasungsrührer und Druckpipette ausgestatteten 200 ml-Autoklaven der Fa. Premex
10 Reactor AG, Lengau, Schweiz, durchgeführt. Zur Minimierung eines Einflusses von Feuchtigkeit und Sauerstoff wurde das als Solvens benutzte Toluol mit Natrium-Ketyl getrocknet und unter Argon destilliert. Als Olefin wurde ein Octengemisch eingesetzt: n-Octene (Oxeno GmbH, Octenisomerengemisch aus 1-Octen: ~3 %; *cis+trans*-2-Octen: ~49%; *cis+trans*-3-Octen: ~29%; *cis+trans*-Octen-4: ~16%; gerüstisomere Octene: ~3 %
15 wurden mehrere Stunden über Natrium am Rückfluß erhitzt und unter Argon destilliert.

Für die Versuche wurden im Autoklaven unter Argonatmosphäre folgende Lösungen des Rhodiums in Form von $[(\text{acac})\text{Rh}(\text{COD})]$ (acac =Acetylacetonat-Anion; COD=1,5-Cyclooctadien, Umicore) als Katalysatorvorstufe in Toluol eingefüllt: Für Versuche mit 100 ppm-m Rhodium 10 ml einer 4,31 millimolaren, für 40 bzw. 60 ppm-m die gleiche Menge
20 einer entsprechend verdünnten Lösung. Anschließend wurde die entsprechende Menge der in Toluol gelösten Phosphitverbindung (5 Ligandäquivalente pro Rhodium) zugemischt. Durch Zugabe von weiterem Toluol (Die Gesamtmasse an Toluol wurde bestimmt für die GC-Analyse) wurde das Anfangsvolumen der Katalysatorlösung auf 41,0 ml eingestellt. Die jeweils eingebrachte Masse an Toluol wurde bestimmt. Einwaage n-Octene: 10,70 g (95,35
25 mmol). Der Autoklav wurde bei einem Gesamtgasdruck (Synthesegas: Linde; H_2 (99,999%) : CO (99,997%) = 1:1) von a) 42 bar für einen Enddruck von 50 bar bzw. b) 12 bar für den Enddruck von 20 bar unter Rühren (1500 U/min) auf die jeweils angegebenen Temperaturen aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf a) 48,5 bar für einen Enddruck von 50 bar bzw. b) 19,5 bar für einen Enddruck von 20 bar
30 erhöht und das Edukt mit einem in der Druckpipette eingestellten Überdruck von ca. 3 bar zugespresst. Die Reaktion wurde bei konstantem Druck von jeweils 50 bzw. 20 bar (Nachdruckregler der Fa. Bronkhorst, NL) über 4h geführt. Der Autoklav wurde nach Ablauf der Reaktionszeit auf Zimmertemperatur abgekühlt, unter Rühren entspannt und mit Argon gespült. Jeweils 1 ml der Reaktionsmischungen wurden unmittelbar nach Abschalten des

Rührers entnommen, mit 5 ml Pentan verdünnt und gaschromatographisch analysiert: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 µm, Die quantitative Bestimmung von Restolefin und Aldehyd erfolgte gegen das Lösungsmittel Toluol als internen Standard.

5 Katalyseergebnisse

Die Ergebnisse der Katalyseversuche sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1:

10

Ligand	p (bar)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Ausb. (%)
2	20	120	4	100	5	29
3	20	120	4	100	5	21
4*	20	120	4	100	5	96
5*	20	120	4	100	5	88
6*	20	120	4	100	5	95
7*	20	120	4	100	5	93
8*	20	120	4	100	5	91
9*	20	120	4	100	5	97
10*	20	120	4	100	5	69
11*	20	120	4	100	5	87

* erfindungsgemäße Verbindung

Olefin: n-Octene (Oxeno GmbH)

Solvens: Toluol

15 Verhältnis Ligand/Rhodium (L/Rh): 5 : 1

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, konnte mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eine deutlich bessere Ausbeute erzielt werden, als mit den Vergleichsverbindungen **2** und **3**.

20 Tabelle 2:

Ligand	p (bar)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Ausb. (%)
1	50	120	4	100	5	91
2	50	120	4	100	5	93
4*	50	120	4	100	5	96
7*	50	120	4	100	5	95
12*	50	120	4	100	5	97

* erfindungsgemäße Verbindung

Olefin: n-Octene (Oxeno GmbH)

Solvens: Toluol

5 Verhältnis Ligand/Rhodium (L/Rh): 5 : 1

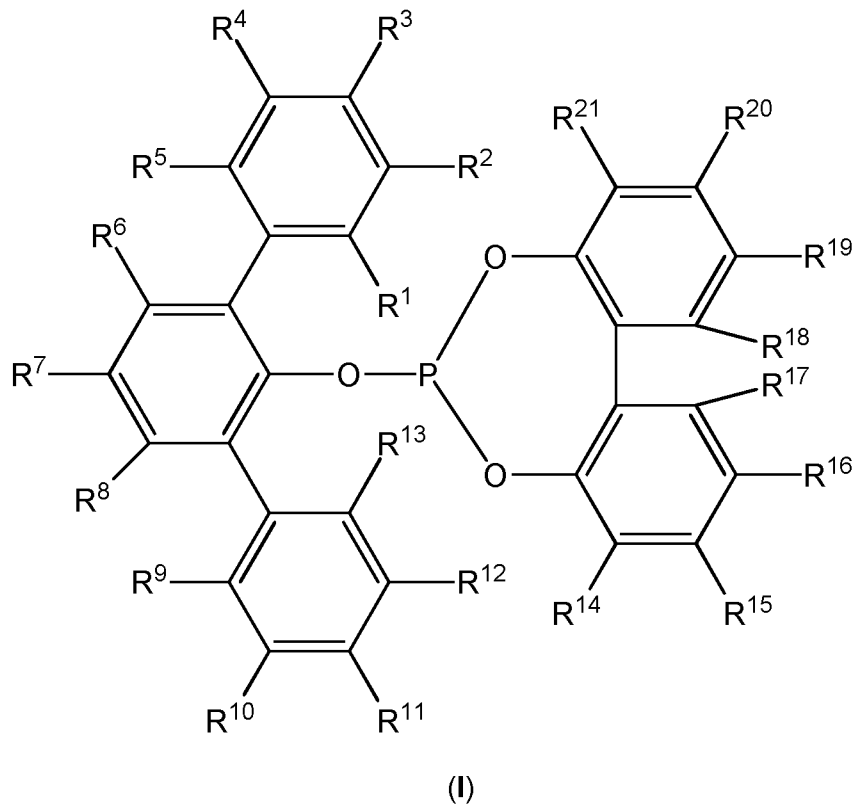
Auch bei dem erhöhten Druck von 50 bar konnte mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eine deutlich bessere Ausbeute erzielt werden, als mit den Vergleichsverbindungen **1** und **2**.

10 Anhand der oben beschriebenen Versuche konnte gezeigt werden, dass die gestellte Aufgabe durch die erfindungsgemäßen Verbindungen gelöst wird.

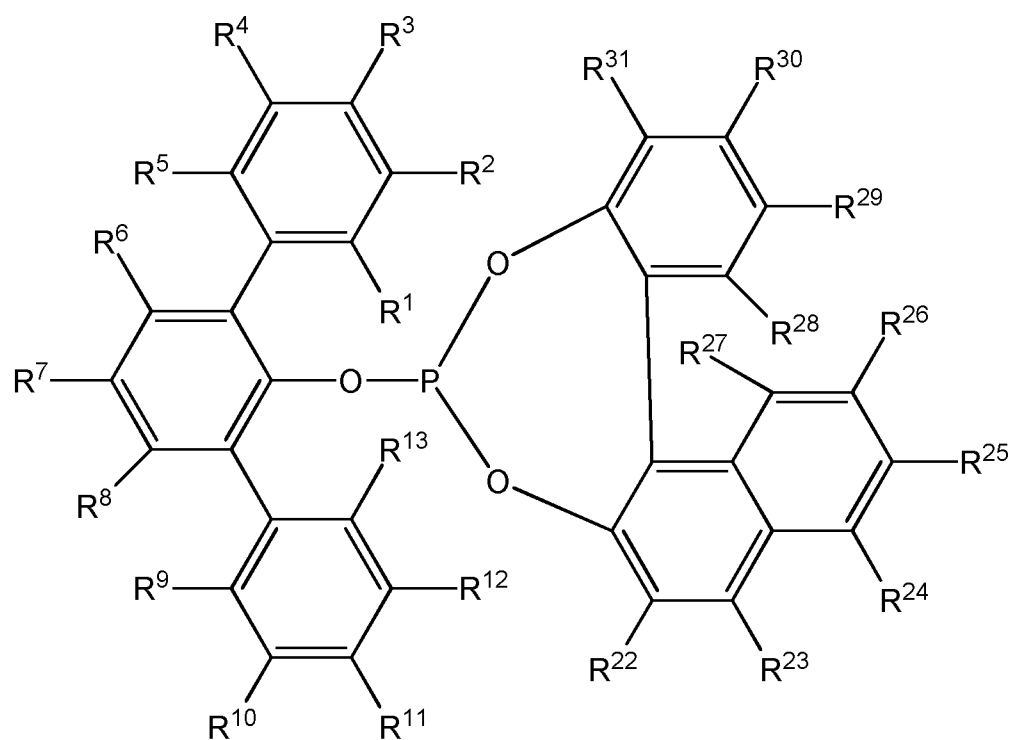
Patentansprüche

1. Verbindung, welche eine der allgemeinen Strukturen **I** bis **IV** aufweist:

5

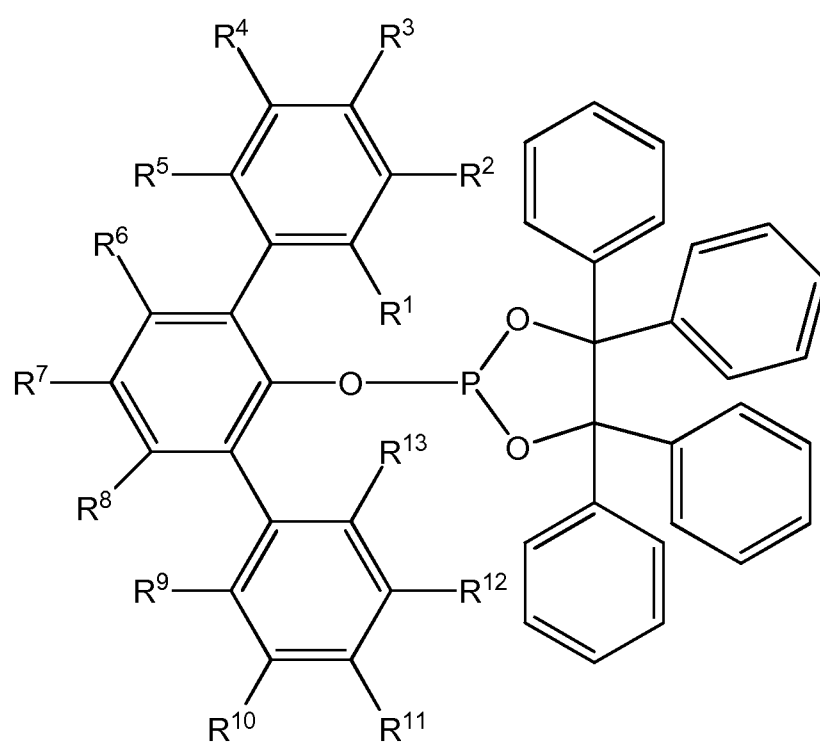


28

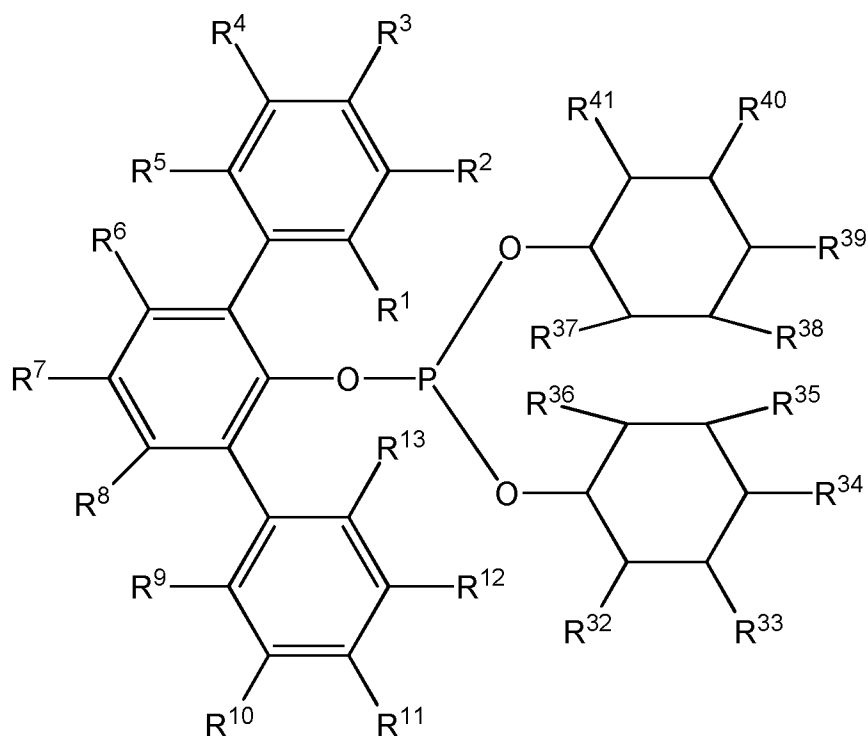


(II)

5



(III)



(IV)

5 wobei

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

10 R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³¹ ausgewählt sind aus:

15 -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen, COO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, CONH-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -CO-(C₆-C₂₀)-Aryl, -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

R³², R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁷, R³⁸, R³⁹, R⁴⁰, R⁴¹ ausgewählt sind aus:

-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl, -(C₆-C₂₀)-Aryl, -S-Alkyl, -S-Aryl, Halogen,

20 -COOH, -OH, -NH₂, -N[(C₁-C₁₂)-Alkyl]₂;

wobei die genannten Alkyl- und Arylgruppen substituiert sein können,
und die beiden Reste mindestens eines der vier folgenden Restepaare nicht für den gleichen Rest stehen: R^{14} und R^{21} , R^{15} und R^{20} , R^{16} und R^{19} , R^{17} und R^{18} .

- 5 2. Verbindung nach Anspruch 1,
wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} ausgewählt sind aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

3. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
10 wobei R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} ausgewählt sind aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
wobei R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} ausgewählt sind aus:
15 -H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
wobei R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} ausgewählt sind aus:
-H, -(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₁-C₁₂)-Alkyl, -O-(C₆-C₂₀)-Aryl.

- 20 6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
wobei R^{14} und R^{21} nicht für den gleichen Rest stehen.

7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
25 wobei R^{15} und R^{20} nicht für den gleichen Rest stehen.

8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
wobei R^{16} und R^{19} nicht für den gleichen Rest stehen.

- 30 9. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
wobei die Verbindung die allgemeinen Strukturen I aufweist.

10. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
wobei die Verbindung die allgemeinen Strukturen II aufweist.

11. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
wobei die Verbindung die allgemeinen Strukturen **III** aufweist.

5 12. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
wobei die Verbindung die allgemeinen Strukturen **IV** aufweist.

13. Komplex umfassend:

- eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
- 10 - ein Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir.

14. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
zur Katalyse einer Hydroformylierungsreaktion.

15 15. Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen eines Olefins,
- b) Zugabe eines Komplexes nach Anspruch 13,
oder einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 und einer Substanz, welche ein
Metallatom ausgewählt aus: Rh, Ru, Co, Ir aufweist,
- 20 c) Zuführen von H₂ und CO,
- d) Erwärmen des Reaktionsgemisches, wobei das Olefin zu einem Aldehyd umgesetzt wird.

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See continuation sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/077755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F9/6574 C07B41/06 C07C45/50 C07F9/145
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F C07B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 85/03702 A1 (UNION CARBIDE CORP [US]) 29 August 1985 (1985-08-29)	1-4, 6-11, 13-15
Y	6-([1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yloxy)-diben zo[d,f][1,3,2]dioxaphosphopin auf Seite 41 oben Komplex umfassend den Liganden von Seite 41 oben mit Rhodium als Metalatom sowie dessen Verwendung zur Hydroformulierung sowie Hydroformulierungsverfahren: Beispiel 3 auf Seite 105 in Verbindung mit Eintrag 7 der Tabelle 3 auf Seite 107 Allgemeine Formel für Liganden von Hydroformulierungskatalysatoren: Anspruch 5 ----- -/--	1,11, 13-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2016

Date of mailing of the international search report

02/02/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lange, Tim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/077755

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HUGO TRICAS ET AL: "Bulky monophosphite ligands for ethene hydroformylation", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 298, 10 January 2013 (2013-01-10), pages 198-205, XP055185769, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/j.jcat.2012.11.031 Ligand 8, Figur 4, Seite 200 Verwendung als Ligand für Rh-Komplexe zur Katalyse von Hydroformylierungen: Abschnitt 3, Seite 199 Tris(terphenyl-2-oxy)phosphite: Ligand L10 auf Seite 200; Verwendung als Katalysator-Ligand bei der Hydroformylierung: Figur 6, Seite 201 -----	1-3,5-9, 12-15
X	COLBEY J ET AL: "Synthesis and application of a new bisphosphite ligand collection for asymmetric hydroformylation of allyl cyanide", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 69, 11 June 2004 (2004-06-11), pages 4031-4040, XP002987930, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/J0040128P Ligand (S)-17 auf Seite 4034 sowie Komplex mit Rh als Metallatom und Verwendung des Komplexes zur Hydroformylierungskatalyse: Tabelle 1, Seite 4034 -----	1-3,6-9, 13-15
Y	EP 2 567 949 A1 (EVONIK OXENO GMBH [DE]) 13 March 2013 (2013-03-13) 2,2'-[[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl]bis(oxy)]bis[4,4,5,5-tetraphenyl-1,3,2-dioxaphosphol an Derivate Ia-Ic: Seiten 13-14 Verwendung als Liganden in Hydroformylierungs-Katalysatoren: Ansprüche 1-14 -----	1,11, 13-15
X	RO 104 658 B1 (CENTRUL CHIM TIMISOARA [RO]) 18 August 1994 (1994-08-18) -----	1
A	(4-methylphenyl)-bis[(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexyl]-phosphonsäure; page 1 Verwendung als Ligand in Hydroformylierungskatalysator; page 3, column 4 -----	5,12-15
A	CN 101 288 852 A (SHANGHAI COKING & CHEMICAL COR [CN]) 22 October 2008 (2008-10-22) Verbindung P12, Seite 3 Verwendung als Ligand von Katalysatoren in Hydroformylierungen; the whole document -----	1,5, 12-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/077755

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8503702	A1	29-08-1985	AT 83230 T 15-12-1992
		AU 579144 B2	17-11-1988
		AU 617362 B2	28-11-1991
		AU 2278888 A	19-01-1989
		AU 3997085 A	10-09-1985
		BR 8505278 A	18-02-1986
		CA 1262915 A1	14-11-1989
		CS 8501091 A2	12-02-1990
		DE 3586878 D1	21-01-1993
		DE 3586878 T2	24-06-1993
		DK 473485 A	11-12-1985
		EP 0155508 A1	25-09-1985
		ES 8609185 A1	16-12-1986
		ES 8701140 A1	16-02-1987
		ES 8706480 A1	16-09-1987
		FI 854059 A	17-10-1985
		HU 202176 B	28-02-1991
		JP H0645633 B2	15-06-1994
		JP S61501268 A	26-06-1986
		MX 164254 B	27-07-1992
		NO 165915 B	21-01-1991
		PL 151491 B1	28-09-1990
		PL 251973 A1	29-07-1986
		RO 92321 A1	31-08-1987
		SG 32193 G	21-05-1993
		US 4599206 A	08-07-1986
		WO 8503702 A1	29-08-1985
		YU 22585 A	29-02-1988
EP 2567949	A1	13-03-2013	CN 102056872 A 11-05-2011
		DE 102008002188 A1	10-12-2009
		EP 2288584 A1	02-03-2011
		EP 2567949 A1	13-03-2013
		JP 5496188 B2	21-05-2014
		JP 2011521990 A	28-07-2011
		KR 20110022581 A	07-03-2011
		TW 201004923 A	01-02-2010
		US 2011071321 A1	24-03-2011
		WO 2009146984 A1	10-12-2009
RO 104658	B1	18-08-1994	NONE
CN 101288852	A	22-10-2008	NONE

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 1-15

Terphenyl-2-oxy-phosphites of formulae (I) - (IV), complexes therewith and their use as catalyst for hydroformylation reactions:

1.1 Claims: 3, 6-9 (in full); 1, 2, 13-15 (in part)

Terphenyl-2-oxy-phosphites of formula (I), complexes therewith and their use as catalyst for hydroformylation reactions

1.2 Claims: 4, 10 (in full); 1, 2, 13-15 (in part)

Terphenyl-2-oxy-phosphites of formulae (II), complexes therewith and their use as catalyst for hydroformylation reactions

1.3 Claims: 11 (in full); 1, 2, 13-15 (in part)

Terphenyl-2-oxy-phosphites of formulae (III), complexes therewith and their use as catalyst for hydroformylation reactions

1.4 Claims: 5, 12 (in full); 1, 2, 13-15 (in part)

Terphenyl-2-oxy-phosphites of formulae (IV), complexes therewith and their use as catalyst for hydroformylation reactions

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07F9/6574 C07B41/06 C07C45/50 C07F9/145
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07F C07B C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 85/03702 A1 (UNION CARBIDE CORP [US]) 29. August 1985 (1985-08-29)	1-4, 6-11, 13-15
Y	6-([1,1':3',1''-terphenyl]-2'-yloxy)-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin auf Seite 41 oben Komplex umfassend den Liganden von Seite 41 oben mit Rhodium als Metalatom sowie dessen Verwendung zur Hydroformulierung sowie Hydroformulierungsverfahren: Beispiel 3 auf Seite 105 in Verbindung mit Eintrag 7 der Tabelle 3 auf Seite 107 Allgemeine Formel für Liganden von Hydroformulierungskatalysatoren: Anspruch 5 ----- -/-	1,11, 13-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/02/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lange, Tim

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HUGO TRICAS ET AL: "Bulky monophosphite ligands for ethene hydroformylation", JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 298, 10. Januar 2013 (2013-01-10), Seiten 198-205, XP055185769, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/j.jcat.2012.11.031 Ligand 8, Figur 4, Seite 200 Verwendung als Ligand für Rh-Komplexe zur Katalyse von Hydroformylierungen: Abschnitt 3, Seite 199 Tris(terphenyl-2-oxy)phosphite: Ligand L10 auf Seite 200; Verwendung als Katalysator-Ligand bei der Hydroformylierung: Figur 6, Seite 201 -----	1-3,5-9, 12-15
X	COLBEY J ET AL: "Synthesis and application of a new bisphosphite ligand collection for asymmetric hydroformylation of allyl cyanide", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 69, 11. Juni 2004 (2004-06-11), Seiten 4031-4040, XP002987930, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/J0040128P Ligand (S)-17 auf Seite 4034 sowie Komplex mit Rh als Metallatom und Verwendung des Komplexes zur Hydroformylierungskatalyse: Tabelle 1, Seite 4034 -----	1-3,6-9, 13-15
Y	EP 2 567 949 A1 (EVONIK OXENO GMBH [DE]) 13. März 2013 (2013-03-13) 2,2'-[[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl]bis(oxy)]bis[4,4,5,5-tetraphenyl-1,3,2-dioxaphosphol an Derivate Ia-Ic: Seiten 13-14 Verwendung als Liganden in Hydroformylierungs-Katalysatoren: Ansprüche 1-14 -----	1,11, 13-15
X	RO 104 658 B1 (CENTRUL CHIM TIMISOARA [RO]) 18. August 1994 (1994-08-18)	1
A	(4-methylphenyl)-bis[(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexyl]-phosphonsäure; Seite 1 Verwendung als Ligand in Hydroformylierungskatalysator; Seite 3, Spalte 4 -----	5,12-15
A	CN 101 288 852 A (SHANGHAI COKING & CHEMICAL COR [CN]) 22. Oktober 2008 (2008-10-22) Verbindung P12, Seite 3 Verwendung als Ligand von Katalysatoren in Hydroformylierungen; das ganze Dokument -----	1,5, 12-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/077755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8503702	A1	29-08-1985	AT 83230 T 15-12-1992
		AU 579144 B2 17-11-1988	
		AU 617362 B2 28-11-1991	
		AU 2278888 A 19-01-1989	
		AU 3997085 A 10-09-1985	
		BR 8505278 A 18-02-1986	
		CA 1262915 A1 14-11-1989	
		CS 8501091 A2 12-02-1990	
		DE 3586878 D1 21-01-1993	
		DE 3586878 T2 24-06-1993	
		DK 473485 A 11-12-1985	
		EP 0155508 A1 25-09-1985	
		ES 8609185 A1 16-12-1986	
		ES 8701140 A1 16-02-1987	
		ES 8706480 A1 16-09-1987	
		FI 854059 A 17-10-1985	
		HU 202176 B 28-02-1991	
		JP H0645633 B2 15-06-1994	
		JP S61501268 A 26-06-1986	
		MX 164254 B 27-07-1992	
		NO 165915 B 21-01-1991	
		PL 151491 B1 28-09-1990	
		PL 251973 A1 29-07-1986	
		RO 92321 A1 31-08-1987	
		SG 32193 G 21-05-1993	
		US 4599206 A 08-07-1986	
		WO 8503702 A1 29-08-1985	
		YU 22585 A 29-02-1988	
EP 2567949	A1	13-03-2013	CN 102056872 A 11-05-2011
			DE 102008002188 A1 10-12-2009
			EP 2288584 A1 02-03-2011
			EP 2567949 A1 13-03-2013
			JP 5496188 B2 21-05-2014
			JP 2011521990 A 28-07-2011
			KR 20110022581 A 07-03-2011
			TW 201004923 A 01-02-2010
			US 2011071321 A1 24-03-2011
			WO 2009146984 A1 10-12-2009
RO 104658	B1	18-08-1994	KEINE
CN 101288852	A	22-10-2008	KEINE

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-15

Terphenyl-2-oxy-phosphite der Formeln (I) - (IV), Komplexe damit sowie die Verwendung als Katalysator für Hydroformylierungsreaktionen:

1.1. Ansprüche: 3, 6-9(vollständig); 1, 2, 13-15(teilweise)

Terphenyl-2-oxy-phosphite der Formel (I), Komplexe damit sowie die Verwendung als Katalysator für Hydroformylierungsreaktionen

1.2. Ansprüche: 4, 10(vollständig); 1, 2, 13-15(teilweise)

Terphenyl-2-oxy-phosphite der Formel (II), Komplexe damit sowie die Verwendung als Katalysator für Hydroformylierungsreaktionen.

1.3. Ansprüche: 11(vollständig); 1, 2, 13-15(teilweise)

Terphenyl-2-oxy-phosphite der Formel (III), Komplexe damit sowie die Verwendung als Katalysator für Hydroformylierungsreaktionen.

1.4. Ansprüche: 5, 12(vollständig); 1, 2, 13-15(teilweise)

Terphenyl-2-oxy-phosphite der Formel (IV), Komplexe damit sowie die Verwendung als Katalysator für Hydroformylierungsreaktionen.
