

(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. September 2011 (09.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/107441 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C07F 15/00* (2006.01)      *C07C 45/50* (2006.01)  
*C07F 19/00* (2006.01)      *C07C 47/02* (2006.01)  
*B01J 31/24* (2006.01)      *C07F 9/50* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052957

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. März 2011 (01.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10155095.2      1. März 2010 (01.03.2010)      EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK OXENO GMBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CHRISTIENSEN, Andrea** [DE/DE]; Hardstraße 5, 45657 Recklinghausen (DE). **FRANKE, Robert** [DE/DE]; Uerdinger Str. 3, 45772 Marl (DE). **HESS, Dieter** [DE/DE]; Paul-Schneider-Str. 16, 45770 Marl (DE). **FRIDAG, Dirk** [DE/DE]; Augustusstr. 12, 45721 Haltern am See (DE). **VOGT, Dieter** [DE/NL]; Molvense Erven 114, NL-5672 HN Nuenen (NL). **MÜLLER, Christian** [DE/NL]; Pastoriestraat 61, NL-5612 EJ Eindhoven (NL). **JANSSEN,**

**Michèle** [NL/NL]; Jan Sluytersweg 40, NL-5645 JD Eindhoven (NL).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1

(54) Title: POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSEQUIOXANE (POSS) BONDED LIGANDS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung : POLYHEDRALE OLIGOMERE SILSESQUIOXAN (POSS)-VERBUNDENE LIGANDEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The present invention relates to POSS-modified ligands and to the use thereof in catalytically effective compositions in hydroformylation.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind POSS-modifizierte Liganden und deren Verwendung in katalytisch wirksamen Zusammensetzungen in der Hydroformylierung.



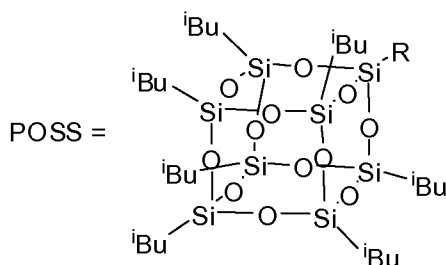
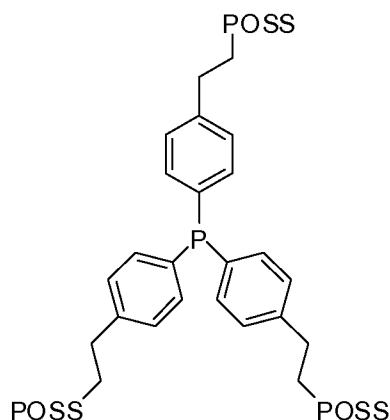
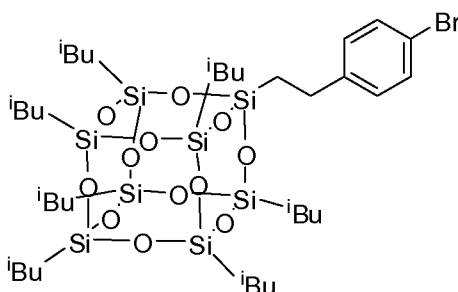
WO 2011/107441 A1

## **Polyhedrale Oligomere Silsesquioxan (POSS)-verbundene Liganden und deren Verwendung**

Die Hydroformylierung von Olefinen und olefinhaltigen Gemischen sind ein Forschungsgegenstand der chemischen Industrie. Eine dauerhafte Problemstellung ist bei der katalytischen Hydroformylierung der Erhalt der Aktivität und der Selektivität der jeweils verwendeten katalytisch wirksamen Zusammensetzungen gegenüber den zu hydroformylierenden Olefinen und olefinhaltigen Gemischen unter den Reaktionsbedingungen. Insbesondere bei Übergangsmetallhaltigen, katalytisch wirksamen Zusammensetzungen ist es ein Ziel der Forschung die Inhibierung der katalytischen Wirkung, die Bildung von Übergangsmetall-Clustern und den Ausfall des Übergangsmetalls selbst zu verhindern, zumindest deutlich einzuschränken. Die vorliegende Erfindung liefert einen Beitrag zu dieser Problemstellung, indem sie einen Weg aufzeigt, wie unter Vermeidung von thermischer Belastung des Reaktionsgemisches auf einfache Weise die gewünschten Zielprodukte abgetrennt werden von der katalytisch wirksamen Zusammensetzung, wobei dessen katalytische Aktivität erhalten bleibt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind POSS-modifizierte Liganden, wobei unter POSS Polyhedrale Oligomere Silsesquioxan-Derivate verstanden werden. Die verwendeten Polyhedralen Oligomeren Silsesquioxan-Derivate werden mit an sich bekannten Ligandenvorstufen umgesetzt. Die daraus resultierenden POSS-modifizierten Liganden weisen ein drastisch erhöhtes Molekulargewicht im Vergleich zu unmodifizierten Liganden auf. In einer Ausführungsform der Erfindung werden auf Basis von Triorganophosphinen, wie Triphenylphosphin beispielsweise Alkylphenyl-substituierte, insbesondere ein Ethylphenyl-substituiertes, mit POSS substituiertes Triphenylphosphinderivat hergestellt:

4-Bromophenylethyl-POSS =



POSS =

Chemical Formula:  $C_{28}H_{63}O_{12}Si_8$ 

### Herstellung von POSS-substituierten Triphenylphosphin

- 5 4-Bromophenylethyl-POSS (11 g, 10.92 mmol) wird gelöst in 100 mL THF und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt. *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 4.8 mL, 12 mmol) wird tropfenweise zugefügt und die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 1h gerührt.  $\text{PCl}_3$  (0.5 g, 3.64 mmol) wird tropfenweise hinzugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Das Lösungsmittel
- 10 wird im Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt wird aus dem verbleibenden Feststoff mit Toluol/Hexan (1:1, 150 mL) extrahiert und mit entgastem Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Das Produkt wird erhalten als ein weißer Feststoff in 78% Ausbeute (8 g, 2.84 mmol).
- 15  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  (ppm): 7.24 (dd,  $J = 12.4$  Hz,  $J = 14.4$  Hz, 12H), 2.69 (m, 6H), 1.87 (sept,  $J = 6.7$  Hz, 7H), 0.97 (d,  $J = 6.6$  Hz, 42H), 0.62 (d,  $J = 7$  Hz, 14H)  
 $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  (ppm): 145.15, 133.83, 127.94, 125.61, 28.97, 25.70, 23.88, 22.53, 14.07  
 $^{31}\text{P}$  NMR  $\delta$  (ppm): - 7.76 (s)
- 20 Maldi-Tof:  $m/z = 2809.07$  ( $\text{M}+\text{Na}$ )

**Elementaranalyse:** berechnet (gefunden): C 46.45 (46.54), H 7.69 (7.77)

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind in der Hydroformylierung von Olefinen und olefinhaltigen Gemischen katalytisch wirksame, Übergangsmetallhaltige Zusammensetzungen, die durch Umsetzung der POSS-modifizierten Liganden mit geeigneten Übergangsmetallvorstufen erhältlich sind. Kennzeichnend für diese neuartigen, mit POSS-modifizierten Liganden hergestellten Übergangsmetallkomplexe in den katalytisch wirksamen Zusammensetzungen ist, dass die Aktivität sowie Selektivität gegenüber den nicht mit POSS-modifizierten Übergangsmetallkomplexen erhalten bleibt. Zugleich sind die erfindungsgemäßen, katalytisch wirksamen Zusammensetzungen vollständig aus dem Reaktionsgemisch mittels organischer Nanofiltration abtrennbar und können in die Hydroformylierungsreaktion zurückgeführt werden. In einer Ausführungsform der Erfindung wird das zuvor beschriebene POSS-substituierte Triphenylphosphin mit einer Rhodiumhaltigen, geeigneten Übergangsmetallvorstufe, wie z. B.  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , zu der katalytisch wirksamen Zusammensetzung umgesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von POSS-modifizierten Liganden in katalytisch wirksamen Zusammensetzungen in der Hydroformylierung von Olefinen und olefinhaltigen Gemischen. In einer Ausführungsform der Erfindung wird das zuvor beschriebene POSS-substituierte Triphenylphosphin mit einer Rhodiumhaltigen, geeigneten Übergangsmetallvorstufe, wie z.B.  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , zu der katalytisch wirksamen Zusammensetzung umgesetzt, welche in der Hydroformylierung von Olefinen, wie z. B. 1-Okten, eingesetzt wird:

25

Beispiel 1: Hydroformylierung von 1-Okten in einem kontinuierlich betriebenen Membranreaktor

Die Hydroformylierungsversuche wurden in einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage durchgeführt; s. Anlagenskizze. Diese Versuchsanlage bestand aus einem Reaktionsteil und einem Membranteil. Der Reaktionsteil umfasste einen 100 mL Autoklaven **b** mit einer Kreislaufpumpe **c**. Der Autoklav **b** war mit einer Druckhaltung **A** für das Synthesegas ausgestattet. Durch diese Druckhaltung **A**

30

wurde der Synthesegasdruck während der Reaktion im gesamten System konstant gehalten. Die Synthesegasaufnahme des Systems wurde mit einer Durchflussmessung **C** bestimmt. Für die Dosierung von Edukt- und Katalysatorlösungen vor Reaktionsstart war der Reaktor mit einer Druckbürette **a** ausgestattet, die mit  
5 Synthesegas beaufschlagt werden konnte und so eine Dosierung der Edukt- und Katalysatorlösungen unter Reaktionsbedingungen erlaubte. Der Autoklav **b** war zusätzlich mit einer Standregelung **B** ausgestattet. Durch diese Standregelung **B** wurde die Eduktpumpe **e** angesteuert, die dann aus einer Vorlage **h** Eduktlösung, umfassend das olefinhaltige Gemisch, optional Lösungsmittel, in den Autoklaven **b**  
10 pumpte, um so den Stand im Autoklaven konstant zu halten. Diese Eduktvorlage **h** war mit Argon überdeckt, um einen Kontakt mit Luft zu vermeiden. Die nötige Turbulenz in dem Autoklaven wurde durch die Kreislaufpumpe **c**, die eigens für diesen Anwendungsfall konstruiert wurde, erzeugt. Die Pumpe **c** baute einen Kreislauf der Reaktionslösung über eine Düse im Kopf des Autoklaven **b** auf und  
15 sorgte somit für einen entsprechenden Gas/Flüssig austausch. Das Synthesegas und das Edukt wurden ebenfalls in die Düse eindosiert.

In diesem Kreislauf war ebenfalls eine Kreuzstromkammer **f** eingebaut. Die Kreuzstromkammer **f** trennt den Reaktionsteil von dem Membranteil der Anlage.

Die Kreuzstromkammer **f** sorgt für die Vermischung des Membrankreislaufes mit dem Reaktorausstrag und stellte sicher, dass der freie Gasanteil im Ausgang des  
20 Reaktors nicht in den Membranteil gelangen konnte, sondern wieder in den Reaktionskreislauf zurückgeführt wurde.

Der Membranteil bestand aus einem Druckrohr, welches eine keramische Membran **j** von 200mm Länge mit einer spezifischen Filterfläche von 0,0217m<sup>2</sup>/m und  
25 einen Cut-Off von 450D, beinhaltete und einer Kreislaufpumpe **g**, die einen Kreislauf über die Membran erzeugte. Die Verbindung zum Reaktionsteil wurde über die schon beschriebene Kreuzstromkammer **f** realisiert.

Der Permeatfluss durch die Membran **j** wurde durch eine Druckhaltung **F** auf der Permeatseite realisiert. Durch diese Regeleinrichtung war es möglich eine Druck-  
30 differenz über der Membranfläche aufzubauen und somit einen Produktfluss **i** an Aldehyden zu erzeugen.

Vor dem Start wurde das Reaktionssystem fünfmal mit 2,0 MPa Synthesegas CO/H<sub>2</sub> (1:1) aufgedrückt und entspannt. Danach wurde die Eduktlösung (1.9 M 1-Okten in Toluol) mittels HPLC Pumpe aus der beschriebenen Eduktvorlage **h** in die Versuchsanlage **b**, bis auf 90% des angestrebten Füllstandniveaus, überführt.

- 5 Nach in Betriebnahme des Reaktorkreislaufes, wurde der Reaktionsteil auf 80°C erhitzt und ein Druck von 2,0 MPa CO/H<sub>2</sub> (1:1) eingestellt. Das Reaktionssystem wurde über 1 h äquilibriert, bevor die katalytisch wirksame Zusammensetzung, enthaltend 15 mg (58 µmol) Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> und 815 mg (290 µmol) des erfindungsgemäßen POSS-substituierten PPh<sub>3</sub>, entsprechend einem L:Rh – Verhältnis
- 10 von 5:1, in 14 mL Toluol, über die beschriebene Druckbürette **a** (t = 0), unter Reaktionsdruck hinzugegeben wurde. Das Ansetzen der Katalysatorlösung erfolgte unter einer Argonatmosphäre. Anschließend wurde an der Membran **j** über die Permeatdruckregelung **F** ein Differenzdruck TMP von 0,35 MPa eingestellt, um das erzeugte Produkt **i**, Aldehyde, aus dem System zu entfernen. Durch die be-
- 15 schriebene Standregelung **B** am Autoklaven, wurde dann die ausgefahrene Menge an Produkt **i** durch Eduktlösung aus der Vorlage **h** ersetzt und somit das Füllstandsniveau im Reaktionssystem konstant gehalten. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt, in dieser Zeit wurden in regelmäßigen Abständen Proben gezogen und analysiert.. Der Umsatz von 1-Okten und die
- 20 Regioselektivität (l/b- Verhältnis) wurden mittels GC-Analyse bestimmt. Rh- und P-Rückhalte der Membran wurden über ICP-OES Analytik vom Permeat bestimmt. Sowohl die Rh- als auch die P-Verluste waren sehr gering. Bezogen auf die Gesamtmenge Rhodium und Phosphor lagen diese Verluste bei 0.07%(Rh) bzw. 0.97%(P).

25

**Kontinuierliche Hydroformylierung von 1-Okten; Spezifikationen**

Reaktionsvolumen	220 mL
Reaktionstemperatur	80°C
Reaktionsdruck	2,0 MPa CO/H <sub>2</sub> (1/1)
[Rh]	0.26 mM
[1-Okten]	1.9 M
Lösungsmittel	Toluol

**Kontinuierliche Hydroformylierung von 1-Okten; Spezifikationen**

L:Rh	5:1
Reaktorkreislauf	0,45 l/min
Membrankreislauf	2,27 l/min
Membran	Hersteller= Inopor
	Material= TiO <sub>2</sub>
	Länge= 200mm
	di=7mm
	da=10mm
	Porengröße=0.9nm
	Filtrationsfläche=0.0217m <sup>2</sup> /m
	cut-off=450D
TMP	0,35 MPa
Permeatfluss	10 g/h

**Kontinuierliche Hydroformylierung von 1-Okten mit POSS-substituierten PPh<sub>3</sub> /Rh**

Probe	Zeit (min)	Ausbeute (%)	l/b
1	0	0	
2	10	0.0	
3	20	1.3	
4	30	4.0	2.8
5	40	6.9	2.8
6	50	10.3	2.8
7	60	13.6	2.8
8	70	17.3	2.8
9	80	20.8	2.8
10	90	23.5	2.8
11	100	27.4	2.8
12	110	30.5	2.8
13	120	34.2	2.8

Probe	Zeit (min)	Ausbeute (%)	l/b
14	140	40.7	2.8
15	160	46.8	2.8
16	180	52.1	2.8
17	240	67.6	2.8
18	300	79.9	2.8
19	360	89.7	2.8
20	420	90.3	2.8
21	1020	95.8	2.5
22	1080	95.7	2.5
23	1140	95.6	2.5
24	1200	95.7	2.5
25	1260	95.8	2.5
26	1620	96.0	2.5
27	2490	96.3	2.4
28	3030	96.1	2.3
29	3930	96.2	2.3
30	5650	96.4	2.3
31	7050	96.5	2.3
32	8680	96.7	2.3
33	11590	96.4	2.4
34	14260	95.2	2.3
35	17450	93.5	2.3
36	19620	90.5	2.3

Beispiel 2: Hydroformylierung von 1-Buten in einem kontinuierlich betriebenen Membranreaktor

- 5 Die Hydroformylierungsversuche wurden in einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage durchgeführt; s. Anlagenskizze. Diese Versuchsanlage bestand aus einem Reaktionsteil und einem Membranteil. Der Reaktionsteil umfasste einen 100 mL Autoklaven **b** mit einer Kreislaufpumpe **c**. Der Autoklav **b** war mit einer



Druckhaltung **A** für das Synthesegas ausgestattet. Durch diese Druckhaltung **A** wurde der Synthesegasdruck während der Reaktion im gesamten System konstant gehalten. Die Synthesegasaufnahme des Systems wurde mit einer Durchflussmessung **C** bestimmt. Für die Dosierung von Edukt- und Katalysatorlösungen vor Reaktionsstart war der Reaktor mit einer Druckbürette **a** ausgestattet, die mit Synthesegas beaufschlagt werden konnte und so eine Dosierung der Edukt- und Katalysatorlösungen unter Reaktionsbedingungen erlaubte. Der Autoklav **b** war zusätzlich mit einer Standregelung **B** ausgestattet. Durch diese Standregelung **B** wurde die Eduktpumpe **e** angesteuert, die dann aus einer Vorlage **h** Eduktlösung, umfassend das olefinhaltige Gemisch, optional Lösungsmittel, in den Autoklaven **b** pumpte, um so den Stand im Autoklaven konstant zu halten. Diese Eduktvorlage **h** war mit Argon überdeckt, um einen Kontakt mit Luft zu vermeiden. Die nötige Turbulenz in dem Autoklaven wurde durch die Kreislaufpumpe **c**, die eigens für diesen Anwendungsfall konstruiert wurde, erzeugt. Die Pumpe **c** baute einen Kreislauf der Reaktionslösung über eine Düse im Kopf des Autoklaven **b** auf und sorgte somit für einen entsprechenden Gas/Flüssig austausch. Das Synthesegas und das Edukt wurden ebenfalls in die Düse eindosiert.

In diesem Kreislauf war ebenfalls eine Kreuzstromkammer **f** eingebaut. Die Kreuzstromkammer **f** trennt den Reaktionsteil von dem Membranteil der Anlage.

Die Kreuzstromkammer **f** sorgt für die Vermischung des Membrankreislaufes mit dem Reaktorausstrag und stellte sicher, dass der freie Gasanteil im Ausgang des Reaktors nicht in den Membranteil gelangen konnte, sondern wieder in den Reaktionskreislauf zurückgeführt wurde.

Der Membranteil bestand aus einem Druckrohr, welches eine keramische Membran **j** von 200mm Länge mit einer spezifischen Filterfläche von 0,0217m<sup>2</sup>/m und einen Cut-Off von 450D, beinhaltete und einer Kreislaufpumpe **g**, die einen Kreislauf über die Membran erzeugte. Die Verbindung zum Reaktionsteil wurde über die schon beschriebene Kreuzstromkammer **f** realisiert.

Der Permeatfluss durch die Membran **j** wurde durch eine Druckhaltung **F** auf der Permeatseite realisiert. Durch diese Regeleinrichtung war es möglich eine Druckdifferenz über der Membranfläche aufzubauen und somit einen Produktfluss **i** an Aldehyden zu erzeugen.

Vor dem Start wurde das Reaktionssystem fünfmal mit 2,0 MPa Synthesegas CO/H<sub>2</sub> (1:1) aufgedrückt und entspannt. Danach wurde die Eduktlösung (1.9 M 1-Buten in Toluol) mittels HPLC Pumpe aus der beschriebenen Eduktvorlage **h** in die Versuchsanlage, bis auf 90% des angestrebten Füllstandniveaus, überführt. Nach in Betriebnahme des Reaktorkreislaufes, wurde der Reaktionsteil auf 80°C erhitzt und ein Druck von 20 bar CO/H<sub>2</sub> (1:1) eingestellt. Das Reaktionssystem wurde über 1 h äquilibriert, bevor die katalytisch wirksame Zusammensetzung, enthaltend 15 mg (58 µmol) Rh(acac)(CO)<sub>2</sub> und 815 mg (290 µmol) des erfindungsgemäßen POSS-substituierten PPh<sub>3</sub>, entsprechend einem L:Rh – Verhältnis von 5:1, in 14 mL Toluol, über die beschriebene Druckburette **a** (t = 0), unter Reaktionsdruck hinzugegeben wurde. Das Ansetzen der Katalysatorlösung erfolgte unter einer Argonatmosphäre. Anschließend wurde an der Membran **j** über die Permeatdruckregelung **F** ein Differenzdruck von 0,30 MPa eingestellt, um das erzeugte Produkt **i**, Aldehyde, aus dem System zu entfernen. Durch die beschriebene Standregelung **B** am Autoklaven, wurde dann die ausgefahrene Menge an Produkt **i** durch Eduktlösung aus der Vorlage **h** ersetzt und somit das Füllstandsniveau im Reaktionssystem konstant gehalten. Die Reaktion wurde über einen Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt, in dieser Zeit wurden in regelmäßigen Abständen Proben gezogen und analysiert. Der Umsatz von 1-Okten und die Regioselektivität (l/b- Verhältnis) wurden mittels GC-Analyse bestimmt. Rh- und P-Rückhalte der Membran wurden über ICP-OES Analytik vom Permeat bestimmt. Sowohl die Rh- als auch die P-Verluste waren sehr gering. Bezogen auf die Gesamtmenge Rhodium und Phosphor lagen diese Verluste bei 0.08%(Rh) bzw. 0.95%(P).

#### Kontinuierliche Hydroformylierungsversuche; Reaktor/Reaktionsspezifikationen

Reaktionsvolumen	220 mL
Reaktionstemperatur	80°C
Reaktionsdruck	2,0 MPa CO/H <sub>2</sub> (1/1)
[Rh]	0.28 mM

**Kontinuierliche Hydroformylierungsversuche; Reaktor/Reaktionsspezifikationen**

[1-Buten]	1.9 M
Lösungsmittel	Toluol
L:Rh	5:1
Reaktorkreislauf	0,45 l/min
Membrankreislauf	2,27 l/min
Membran	Hersteller= Inopor
	Material= TiO <sub>2</sub>
	Länge= 200mm
	di=7mm
	da=10mm
	Porengröße=0.9nm
	Filtrationsfläche=0.0217m <sup>2</sup> /m
	cut-off=450D
TMP	0,3 MPa
Permeatfluss	10 g/h

**Kontinuierliche Hydroformylierung von 1-Buten mit POSS-substituierten PPh<sub>3</sub>/Rh**

Probe	Zeit (min)	Ausbeute (%)	l/b
1	0	0	
2	10	0.5	
3	20	1.8	
4	30	6.1	2.9
5	40	9.4	3.0
6	50	13.5	3.1
7	60	17.8	3.0
8	90	27.8	3.0
9	120	38.1	2.9
10	180	58.4	3.0
11	240	70.7	2.9
12	300	82.4	2.9

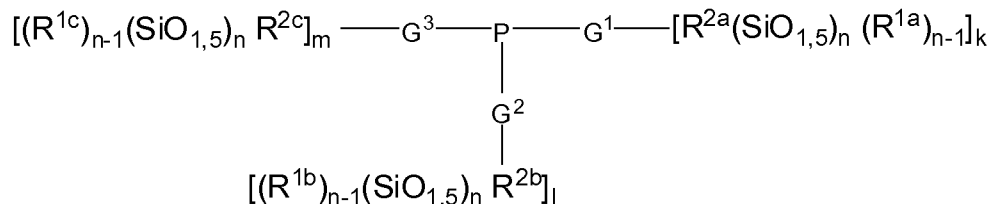
Probe	Zeit (min)	Ausbeute (%)	l/b
13	360	85.9	2.9
14	720	92.0	2.8
15	1080	94.3	2.7
16	1200	94.3	2.8
17	1440	94.5	2.7
18	2880	95.6	2.6
19	4320	95.7	2.3
20	5760	95.4	2.4
21	8640	95.3	2.3
22	11520	95.8	2.3
23	14400	95.7	2.2
24	17280	95.0	2.4
25	20160	93.7	2.3
26	23040	92.8	2.3
27	25920	91.8	2.3
28	28800	89.4	2.3

In weiteren Ausführungsformen der Erfindung zu der Verwendung von POSS-modifizierten Liganden in katalytisch wirksamen Zusammensetzungen in der Hydroformylierung werden als olefinhaltige Gemische u. a. Raffinate, wie z. B.

5 Raffinat I, Raffinat II, aber auch Mischungen, die Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, eingesetzt.

**Patentansprüche:**

1. Organische Phosphorhaltige Verbindung, kovalent verbunden mit Polyhedralen Oligomeren Silsesquioxanderivaten gemäß Formel 1



- 5 wobei  $(R^{1a,b,c})_{n-1}(SiO_{1,5})_n R^{2a,b,c}$  Polyhedrale Oligomere Silsesquioxanderivate darstellen mit  $n \geq 4$ ;  
in denen  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ ,  $R^{1c}$  jeweils unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gleichen oder unterschiedlichen, verzweigten oder linearen  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylketten, Cyclo-
- 10 alkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Heteroaryl- und Arylalkylgruppen, worin  $k$ ,  $l$ ,  $m$  0 oder 1 ist, unter der Voraussetzung, dass  $k+l+m \geq 1$ , in denen  $R^{2a}$ ,  $R^{2b}$ ,  $R^{2c}$  die Verknüpfung zwischen Polyhedralen Oligomeren Silsesquioxanderivaten zu  $G^1$ ,  $G^2$  und/oder  $G^3$  darstellen,
- 15 wobei  $R^{2a}$ ,  $R^{2b}$ ,  $R^{2c}$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylketten,  $C_3$ - $C_{10}$  Cycloalkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkoxy-,  $C_2$ - $C_{20}$  Alkenyl-,  $C_2$ - $C_{20}$  Alkenyloxy-, Aryloxy-,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylthio-,  $C_1$ - $C_{20}$  Carboxylat-, Aryl or Heteroaryl-,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylhalogenid-, anellierten Aryl- oder Heteroaryl-,  $C_3$ - $C_{10}$  Cycloalkylgruppen, Ethern, Polyethern, Polythioethern, Aminen, Amiden, Carboxylaten, Aryl-verbrückten Alkylketten, in denen die Arylstruktur weitere Substituenten aufweisen kann;
- 20 wobei  $G^1$ ,  $G^2$  und  $G^3$  jeweils gleiche oder verschiedene monovalent mit Phosphor verbundene Einheiten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus unsubstituierten und/oder substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocycloaliphatischen, perfluoralkylierten, aromatischen, heteroaromatischen,
- 25 kondensierten aromatischen, kondensierten heteroaromatischen Einheiten.
2. Organische Phosphorhaltige Verbindung nach Anspruch 1, wobei  $n$  die Werte von 6 bis 12 annimmt, in denen  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ ,  $R^{1c}$  jeweils gleich und  $C_1$ - $C_8$  Alkylketten, oder Phenylgruppen
- 30 sind,

und worin G1, G2 und/oder G3 jeweils gleiche oder verschiedene monovalent mit Phosphor verbundene Einheiten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe Acyl, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Cycloalkyl.

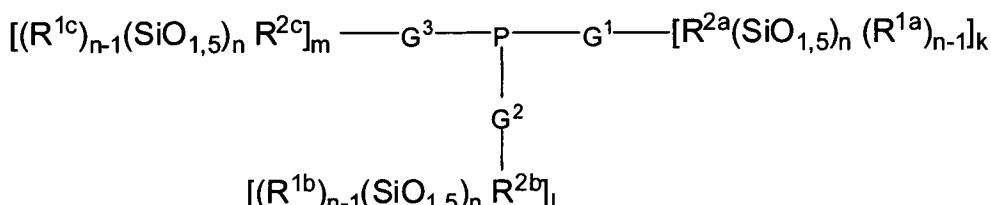
- 5      3.    Organische Phosphorhaltige Verbindung nach Anspruch 2, wobei  $n = 8$  ist und  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ ,  $R^{1c}$  jeweils gleich und  $C_4$  Alkylketten sind, worin  $R^{2a}$ ,  $R^{2b}$ ,  $R^{2c}$  jeweils gleich und  $C_2$ -Alkylketten sind, wobei G1, G2 und G3 gleich und jeweils monovalent mit Phosphor verknüpfte Phenylgruppen sind.
- 10      4.    Katalytisch wirksame Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine organische Phosphorhaltige Verbindung gemäß der Ansprüche 1 – 3 und mindestens ein Metall, ausgewählt aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente.
- 15      5.    Katalytisch wirksame Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der 9. Gruppe des Periodensystems der Elemente.
- 20      6.    Katalytisch wirksame Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Rhodium ist.
- 25      7.    Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen, enthaltend eine katalytisch wirksame Mischung gemäß der Ansprüche 4 - 6.
- 30      8.    Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält.
- 35      9.    Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propen, Raffinat I, Raffinat II, Raffinat III.
10.    Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch 1-Buten enthält.

11. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch 1-Okten enthält.
- 5 12. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach den Ansprüchen 7 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch wirksame Zusammensetzung unter Verzicht auf thermische Trennverfahren mittels organischer Nanofiltration von einem das Produkt enthaltenden Strom abgetrennt wird.
- 10 13. Mehrphasiges Reaktionsgemisch, umfassend:
  - a) ein olefinhaltiges Gemisch nach den Ansprüchen 8 – 11,
  - b) ein Gasgemisch enthaltend Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie
  - c) Aldehyde,gekennzeichnet durch die Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Zusammensetzung nach den Ansprüchen 4 -6.

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 22 Juli 2011 (22.07.2011)

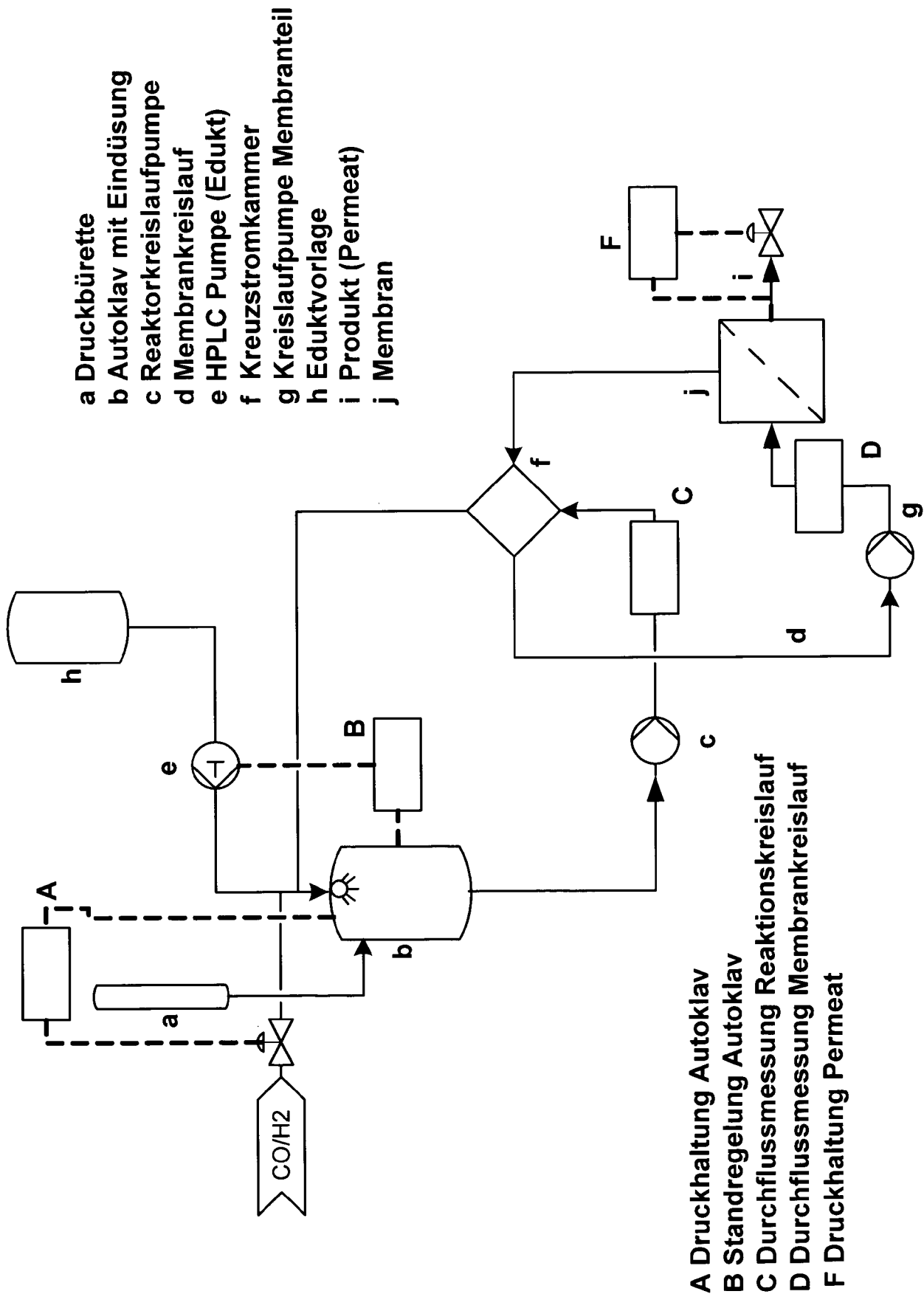
1. Organische Phosphorhaltige Verbindung, kovalent verbunden mit Polyhedralen Oligomeren Silsesquioxanderivaten gemäß Formel 1



wobei  $(R^{1a,b,c})_{n-1}(SiO_{1,5})_n R^{2a,b,c}$  Polyhedrale Oligomere Silsesquioxanderivate darstellen mit  $n = 8$  und  $R^{1a}$ ,  $R^{1b}$ ,  $R^{1c}$  jeweils gleich und  $C_4$  Alkylketten sind, worin  $R^{2a}$ ,  $R^{2b}$ ,  $R^{2c}$  jeweils gleich und  $C_2$ -Alkylketten sind, wobei  $G^1$ ,  $G^2$  und  $G^3$  gleich und jeweils monovalent mit Phosphor verknüpfte Phenylgruppen sind.

2. Katalytisch wirksame Zusammensetzung, enthaltend mindestens eine organische Phosphorhaltige Verbindung gemäß Anspruch 1 und mindestens ein Metall, ausgewählt aus der 8., 9. oder 10. Gruppe des Periodensystems der Elemente.
3. Katalytisch wirksame Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der 9. Gruppe des Periodensystems der Elemente.
4. Katalytisch wirksame Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Rhodium ist.
5. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen, enthaltend eine katalytisch wirksame Mischung gemäß der Ansprüche 2 - 4.
6. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch Olefine mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält.
7. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Propen, Raffinat I, Raffinat II, Raffinat III.
8. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch 1-Buten enthält.
9. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das olefinhaltige Gemisch 1-Okten enthält.
10. Verfahren zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen nach den Ansprüchen 5 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch wirksame Zusammensetzung unter Verzicht auf thermische Trennverfahren mittels organischer Nanofiltration von einem das Produkt enthaltenden Strom abgetrennt wird.
11. Mehrphasiges Reaktionsgemisch, umfassend:
- a) ein olefinhaltiges Gemisch nach den Ansprüchen 6 - 9,
  - b) ein Gasgemisch enthaltend Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie
  - c) Aldehyde,
- gekennzeichnet durch die Anwesenheit einer katalytisch wirksamen Zusammensetzung nach den Ansprüchen 2 - 4.





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/052957

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07F15/00 C07F19/00 B01J31/24 C07C45/50 C07C47/02  
C07F9/50

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 B01J 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/76634 A1 (GAS SEPARATION TECHNOLOGY INC [US]; SAMMONS JACK [US]; GODDARD DAVID M) 21 December 2000 (2000-12-21) page 29	1-3
X	----- HENDAN, B.J. ET AL.: "silsesquioxanes as models of silica supported catalyst I. [3-(diphenylphosphino)propyl]-hepta[propyl]-[octasilsesquioxane] and [3-mercapto-propyl]-hepta[propyl]-[octasilsesquioxane] as ligands for transition metal ions", APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 13, 1999, pages 287-294, XP002589181, the whole document ----- -/--	1-6

☒ 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 document 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

18 May 2011

Date of mailing of the international search report

25/05/2011

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

Rinkel, Bert

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/052957

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RUFFIEU, V. ET AL.: "T8-OSS-Ethylidiphenylphosphine: a new functional oligosilsesquioxane ligand", CHEMISTRY EUROPEAN JOURNAL, vol. 3, no. 6, 1997, pages 900-903, XP002589182, the whole document -----	1-6
X	FEHER, F.J. ET AL.: "Reactions of hydrosilsesquioxanes and chlorosilsesquioxanes with phosphoranes", ORGANOMETALLICS, vol. 14, no. 4, 1995, pages 2009-2017, XP002589183, the whole document -----	1-3
X	NOWOTNY, M. ET AL.: "Heterogeneous dinuclear rhodium(II) hydroformylation catalysts-performance evaluation and silsesquioxane-based chemical modeling", ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, vol. 40, no. 5, 2001, pages 955-958, XP002589184, the whole document -----	1-6
A	VAN DER VLUGT, J.I. ET AL.: "Versatile phosphite ligands based on silsesquioxane backbones", ADVANCES SYNTHETIC CATALYSIS, vol. 346, 2004, pages 399-412, XP002589185, the whole document -----	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052957

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0076634	A1	21-12-2000	
		AT 349262 T	15-01-2007
		AU 5869500 A	02-01-2001
		CA 2374862 A1	21-12-2000
		DE 60032610 T2	04-10-2007
		EP 1202791 A1	08-05-2002
		MX PA01012779 A	24-06-2003
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052957

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F15/00 C07F19/00 B01J31/24 C07C45/50 C07C47/02  
C07F9/50

ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F B01J 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, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/76634 A1 (GAS SEPARATION TECHNOLOGY INC [US]; SAMMONS JACK [US]; GODDARD DAVID M) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Seite 29	1-3
X	----- HENDAN, B.J. ET AL.: "silsesquioxanes as models of silica supported catalyst 1. [3-(diphenylphosphino)propyl]-hepta[propyl]-[octasilsesquioxane] and [3-mercapto-propyl]-hepta[propyl]-[octasilsesquioxane] as ligands for transition metal ions", APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 13, 1999, Seiten 287-294, XP002589181, das ganze Dokument ----- -/--	1-6

☒ 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" älteres Dokument, 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 anderen 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

18. Mai 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/05/2011

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

Rinkel, Bert

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	RUFFIEU, V. ET AL.: "T8-OSS-Ethylidiphenylphosphine: a new functional oligosilsesquioxane ligand", CHEMISTRY EUROPEAN JOURNAL, Bd. 3, Nr. 6, 1997, Seiten 900-903, XP002589182, das ganze Dokument -----	1-6
X	FEHER, F.J. ET AL.: "Reactions of hydrosilsesquioxanes and chlorosilsesquioxanes with phosphoranes", ORGANOMETALLICS, Bd. 14, Nr. 4, 1995, Seiten 2009-2017, XP002589183, das ganze Dokument -----	1-3
X	NOWOTNY, M. ET AL.: "Heterogeneous dinuclear rhodium(II) hydroformylation catalysts-performance evaluation and silsesquioxane-based chemical modeling", ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, Bd. 40, Nr. 5, 2001, Seiten 955-958, XP002589184, das ganze Dokument -----	1-6
A	VAN DER VLUGT, J.I. ET AL.: "Versatile phosphite ligands based on silsesquioxane backbones", ADVANCES SYNTHETIC CATALYSIS, Bd. 346, 2004, Seiten 399-412, XP002589185, das ganze Dokument -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052957

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0076634	A1	21-12-2000	AT 349262 T 15-01-2007
		AU 5869500 A 02-01-2001	
		CA 2374862 A1 21-12-2000	
		DE 60032610 T2 04-10-2007	
		EP 1202791 A1 08-05-2002	
		MX PA01012779 A 24-06-2003	
-----			