

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 512**

51 Int. Cl.:

B01J 31/18 (2006.01)

C07F 9/6574 (2006.01)

C07B 41/06 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2014** **E 14196192 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 3029052**

54 Título: **Ésteres monofosfitos de 9-antrol como ligandos para catalizadores de hidroformilación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DYBALLA, KATRIN MARIE;
FRANKE, ROBERT;
GEILEN, FRANK;
FRIDAG, DIRK;
HESS, DIETER;
SELENT, DETLEF y
BÖRNER, ARMIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 670 512 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ésteres monofosfitos de 9-antról como ligandos para catalizadores de hidroformilación

- 5 El invento se refiere a unos monofosfitos que contienen un antról. Además, él se refiere a su utilización como ligandos en la hidroformilación.

10 Las reacciones entre unos compuestos olefínicos, monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador para dar los aldehídos más ricos en un átomo de C se conoce como hidroformilación o respectivamente oxolación. Como catalizadores, en estas reacciones se utilizan frecuentemente ciertos compuestos de los metales de transición del VIII grupo del sistema periódico de los elementos. Unos ligandos conocidos son por ejemplo ciertos compuestos de las clases de las fosfinas, fosfitos y fosfonitos que tienen en cada caso un fósforo trivalente P(III). Una buena recopilación acerca del estado de la hidroformilación de olefinas se encuentra en la obra de B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", tomos 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996 o respectivamente en la cita bibliográfica de R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.

20 Cada composición activa catalíticamente tiene sus ventajas específicas. Según sean la sustancia de partida y el producto diana pasan a emplearse, por lo tanto, diferentes composiciones activas catalíticamente.

A partir del documento de solicitud de patente europea EP 0 155 508 A1 se conoce la utilización de unos monofosfitos sustituidos con bisarileno al realizar la hidroformilación catalizada por rodio de olefinas impedidas estéricamente, p.ej. el isobuteno. Sin embargo, en estos casos se utilizan en parte unas concentraciones muy altas de rodio (entre otras, de 250 ppm), lo que, tomando en cuenta el precio actual del rodio, es inaceptable para un procedimiento a gran escala técnica, y tiene que ser mejorado. En la página 41 se ha representado arriba un compuesto, en el que tres radicales fenilo están unidos unos con otros en cada caso a través de un puente de C-C, tratándose en el presente caso de una unidad de 2,6-bifenil-fenol.

30 En el documento de solicitud de patente internacional WO 2004/076464 A2 se describen unos fosfitos y unas fósforoamiditas activos/as ópticamente como ligandos. Por lo demás, se describe un procedimiento para la preparación de compuestos quirales. En el presente caso, se hace reaccionar un compuesto proquiral en presencia de un catalizador de metal de transición quiral, teniendo el catalizador aquellos ligandos activos ópticamente.

35 En el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2006/100455 A1 se describe un procedimiento, en el que unos compuestos insaturados etilénicamente son hidrocianados para dar unos compuestos, que tienen por lo menos una función de nitrilo. La hidrocianación es catalizada en el presente caso por un compuesto complejo de un metal y un ligando.

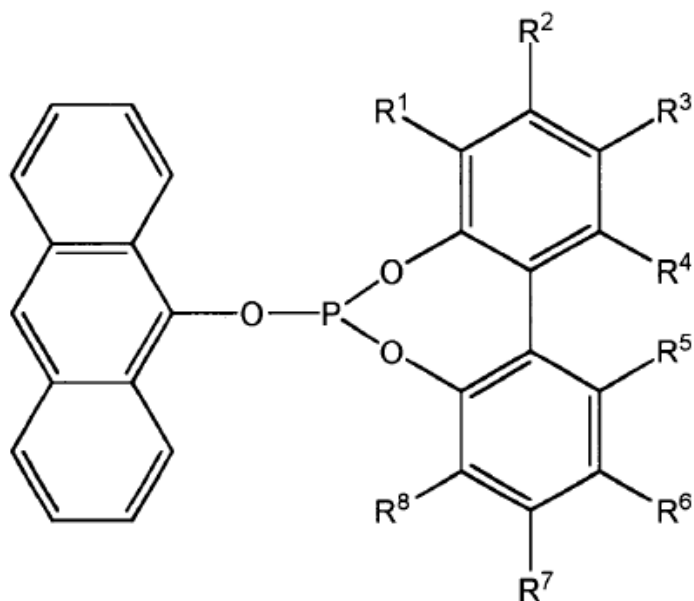
40 En la obra de TAKASHI HIRATA y colaboradores, "DFT Study of Chiral-Phosphoric-Acid-Catalyzed Enantioselective Friedel-Crafts Reaction of Indole with Nitroalkene: Bifunctionality and Substituent Effect of Phosphoric Acid", CHEMISTRY - AN ASIAN JOURNAL, (20101222), tomo 6, n° 2, doi:10.1002/asia.201000596, ISSN 1861-4728, páginas 510 - 516 se describen unos cálculos referidos a reacciones de Friedel-Crafts. Para el esclarecimiento de la alta enantioselectividad se llevaron a cabo unos cálculos de DFT (acrónimo del inglés "Density functional theory", = teoría del funcional de la densidad).

45 El invento estaba basado en la misión de poner a disposición unos monofosfitos que, en comparación con los monofosfitos conocidos, tengan unas ventajosas propiedades en la hidroformilación. En particular, subsistía la misión de poner a disposición unos nuevos ligandos, cuyo empleo conduzca a un rendimiento mejorado en comparación con los monofosfitos emparentados estructuralmente que, adicionalmente a la unidad de bifenol, tienen asimismo otros sistemas aromáticos. El rendimiento mejorado debería realizarse en el caso de por lo menos una olefina.

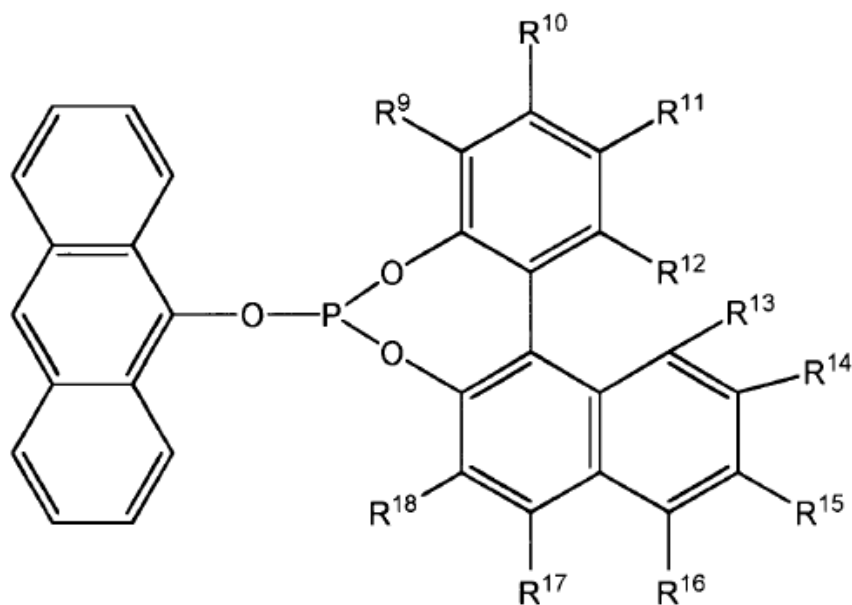
50 De manera deseable, adicionalmente también en el caso de una concentración del metal (por ejemplo de rodio) de menos que 100 ppm.

55 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un compuesto según la reivindicación 1.

Un compuesto, que tiene una de las estructuras generales I o II :



(I)



(II)

escogiéndose los $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ entre:

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

y escogiéndose los $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ entre:

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

estando sustituidos los mencionados grupos alquilo y arilo como sigue:

los grupos alquilo de (C₁-C₁₂) sustituidos y alcoxi de (C₁-C₁₂) sustituidos pueden tener, dependiendo de su longitud de cadena, uno o más sustituyentes; los sustituyentes se escogen, independientemente unos de otros, entre -cicloalquilo de (C₃-C₁₂), -heterocicloalquilo de (C₃-C₁₂), -arilo de (C₆-C₂₀), fluoro, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxicarbonilo;

los grupos -arilo de (C₆-C₂₀) sustituidos y -(aril de C₆-C₂₀)-arilo de (C₆-C₂₀) sustituidos tienen, dependiendo del tamaño del anillo, uno o más sustituyentes; estos sustituyentes, independientemente unos de otros, se escogen entre -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I), -COO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo de (C₁-C₁₂), -(aril de C₆-C₂₀)-CON[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂, -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂;

Los grupos alquilo de (C₁-C₁₂) y O-alquilo de (C₁-C₁₂) pueden estar en cada caso sin sustituir o sustituidos con uno o más radicales iguales o diferentes, que se escogen entre cicloalquilo de (C₃-C₁₂), heterocicloalquilo de (C₃-C₁₂), arilo de (C₆-C₂₀), fluoro, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxicarbonilo.

Los grupos arilo de (C₆-C₂₀) y -(aril de C₆-C₂₀)-arilo de (C₆-C₂₀) pueden estar en cada caso sin sustituir o sustituidos con uno o más radicales iguales o diferentes, que se escogen entre -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I), -COO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo de (C₁-C₁₂), -(aril de C₆-C₂₀)-CON[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂, -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂;

Dentro del marco del invento, la expresión "-alquilo de (C₁-C₁₂)" comprende unos grupos alquilo lineales y ramificados. De manera preferida, en este caso se trata de grupos -alquilo de (C₁-C₈) sin sustituir, lineales o ramificados, y de manera especialmente preferida se trata de grupos -alquilo de (C₁-C₆). Ejemplos de grupos -alquilo de (C₁-C₁₂) son, en particular, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, nonilo, decilo.

Las explicaciones acerca de la expresión "-alquilo de (C₁-C₁₂)" son válidas también para los grupos alquilo en -O-alquilo de (C₁-C₁₂), es decir en -alcoxi de (C₁-C₁₂). De manera preferida, en este caso se trata de unos grupos -alcoxi de (C₁-C₆) sin sustituir, lineales o ramificados.

Los grupos -alquilo de (C₁-C₁₂) sustituidos y los grupos -alcoxi de (C₁-C₁₂) sustituidos pueden tener uno o más sustituyentes dependiendo de la longitud de su cadena. Los sustituyentes se escogen de manera preferida, independientemente unos de otros, entre -cicloalquilo de (C₃-C₁₂), -heterocicloalquilo de (C₃-C₁₂), -arilo de (C₆-C₂₀), fluoro, cloro, ciano, formilo, acilo o alcoxicarbonilo.

La expresión "-cicloalquilo de (C₃-C₁₂)" comprende dentro del sentido del presente invento unos radicales hidrocarbilo mono-, bi- o tricíclicos con 3 hasta 12, en particular 5 hasta 12 átomos de carbono. Entre éstos se cuentan ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo, ciclopentadecilo, norbonilo- o adamantilo.

Un ejemplo de un cicloalquilo sustituido sería mentilo.

La expresión "grupos -heterocicloalquilo de (C₃-C₁₂)" comprende dentro del sentido del presente invento unos grupos cicloalifáticos no aromáticos, saturados o parcialmente insaturados, con 3 hasta 12, en particular 5 hasta 12, átomos de carbono. Los grupos heterocicloalquilo de (C₃-C₁₂) tienen de manera preferida 3 hasta 8, de manera especialmente preferida 5 o 6, átomos en el anillo. En los grupos heterocicloalquilo, a diferencia de los grupos cicloalquilo, 1, 2, 3 o 4 de los átomos de carbono del anillo son reemplazados por heteroátomos o grupos que contienen heteroátomos. Los heteroátomos o los grupos que contienen heteroátomos se escogen de manera preferida entre -O-, -S-, -N-, -N(=O)-, -C(=O)- o -S(=O)-. Ejemplos de grupos -heterocicloalquilo de (C₃-C₁₂) son tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofurilo, tetrahidropirano y dioxanilo.

Las expresiones "-arilo de (C₆-C₂₀)" y "-(aril de C₆-C₂₀)-arilo de (C₆-C₂₀)" comprenden dentro del sentido del presente invento unos radicales hidrocarbilo aromáticos mono- o policíclicos. Éstos tienen de 6 a 20 átomos en el anillo, de manera especialmente preferida de 6 a 14 átomos en el anillo, en particular de 6 a 10 átomos en el anillo.

Arilo representa de manera preferida -arilo de (C₆-C₁₀) y -(aril de C₆-C₁₀)-arilo de (C₆-C₁₀)-. Arilo representa, en particular, fenilo, naftilo, indenilo, fluorenilo, antracenilo, fenantrenilo, naftacenilo, crisenilo, pirenilo, coronenilo. En particular, arilo representa fenilo, naftilo y antracenilo.

Los grupos -arilo de (C₆-C₂₀) y -(aril de C₆-C₂₀)-arilo de (C₆-C₂₀) sustituidos pueden tener, dependiendo del tamaño del anillo, uno o más (p.ej. 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes. Estos sustituyentes se escogen de manera preferida, independientemente unos de otros, entre -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I), -COO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo de (C₁-C₁₂), -(aril de C₆-C₂₀)-

CON[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂, -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H; -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂. Los grupos -arilo de (C₆-C₂₀) y -(aril de C₆-C₂₀)-arilo de (C₆-C₂₀) sustituidos son de manera preferida grupos -arilo de (C₆-C₁₀) y -(aril de C₆-C₁₀)-arilo de (C₆-C₁₀) sustituidos, en particular son fenilo sustituido o naftilo sustituido o antracenilo sustituido. Los grupos -arilo de (C₆-C₂₀) sustituidos llevan de manera preferida uno o más p.ej. 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes, que se escogen entre grupos -alquilo de (C₁-C₁₂) y -alcoxi de (C₁-C₁₂).

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se escogen entre:

-H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, -CO-(alquilo de C₁-C₁₂), -CO-(arilo de C₁-C₁₂), -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂.

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se escogen entre:

-H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, -CO-(alquilo de C₁-C₁₂), -CO-(arilo de C₁-C₁₂), -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂.

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se escogen entre:

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

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se escogen entre:

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

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se escogen entre:

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

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se escogen entre:

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

En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se escogen entre:

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

En una forma de realización, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se escogen entre:

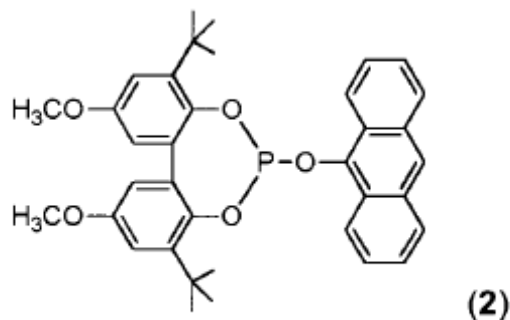
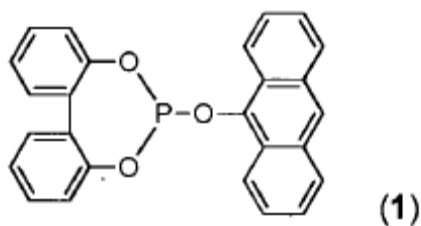
-H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀).

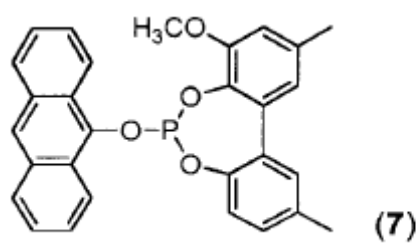
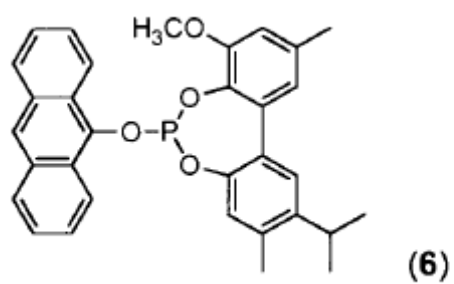
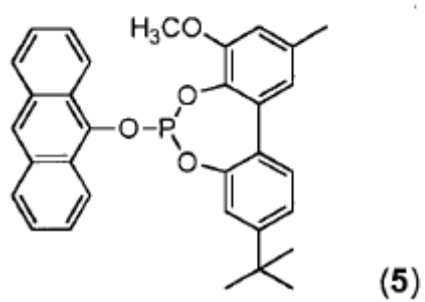
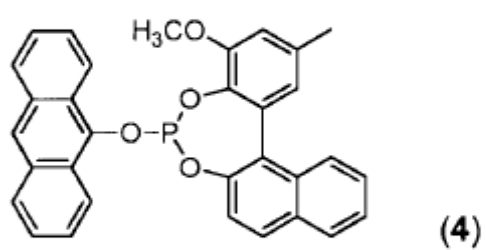
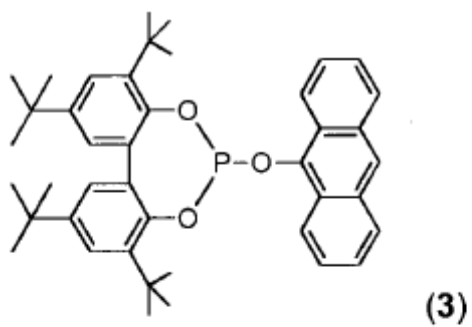
En una forma de realización, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ se escogen entre: -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂).

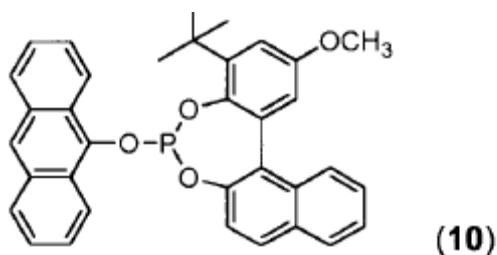
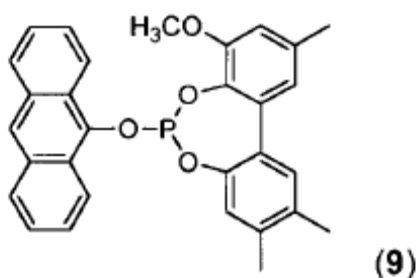
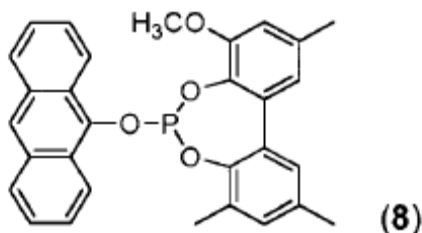
En una forma de realización R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ se escogen entre:

-H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂).

En una forma de realización, el compuesto tiene una de las siguientes estructuras (1) hasta (10):







En una forma de realización, el compuesto tiene las estructuras generales I.

5 En una forma de realización, el compuesto tiene las estructuras generales II.

Junto a los compuestos, se reivindica también un complejo que comprende estos compuestos.

Un complejo que comprende:

- 10 - un compuesto precedentemente descrito,
- un átomo de metal que se escoge entre: Rh, Ru, Co, Ir.

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

- 15 Véase acerca de esto la cita bibliográfica de R. Franke, D. Selent, A. Börner, "Applied Hydroformylation", Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803; p. 5.688 Esquema 12 "General Method for the Preparation of a P-Modified Rh precatalyst" y las citas bibliográficas citadas allí, así como la cita de P. W. N. M. van Leeuwen, en Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000 entre otras p. 48 y siguientes, p. 233 y siguientes, y las citas bibliográficas citadas allí, así como la cita de K.D. Wiese y D. Obst en Top. Organomet. Chem. 2006, 18, 1-13; Springer Verlag Berlin Heidelberg 2006 p. 6 y siguientes, así como las citas bibliográficas citadas allí.
- 20

Por lo demás, se reivindica la utilización del compuesto como un ligando en un complejo entre un ligando y un metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

- 25 Utilización de un compuesto precedentemente descrito en un complejo entre un ligando y un metal para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

- 30 Asimismo se reivindica el procedimiento en el que el compuesto se emplea como un ligando en un complejo entre un ligando y un metal para la conversión química de una olefina para dar un aldehído.

Procedimiento que comprende las etapas de procedimiento de:

- a) puesta a disposición de una olefina,
 b) adición de un complejo precedentemente descrito,
 o de un compuesto precedentemente descrito y una sustancia, que contiene un átomo de metal que se escoge entre: Rh, Ru, Co e Ir,
 c) aportación de H₂ y CO,
 d) calentamiento de la mezcla de reacción, siendo convertida químicamente la olefina en un aldehído.

En el presente caso, las etapas de procedimiento a) hasta d) se pueden efectuar en un orden de sucesión arbitrario.

En una variante preferida del procedimiento, el átomo de metal es Rh.

En el presente caso se puede utilizar también un exceso del ligando y no es obligatorio que cada ligando tenga que presentarse fijado en forma de un complejo entre un ligando y un metal, sino que puede estar contenido como un ligando libre en la mezcla de reacción.

La reacción se lleva a cabo en unas condiciones usuales.

Se prefieren una temperatura de 80 °C hasta 200 °C y una presión de 1 bar hasta 300 bares.

Se prefieren especialmente una temperatura de 100 °C hasta 160 °C y una presión de 15 bares hasta 250 bares.

Los eductos para la hidroformilación de acuerdo con el procedimiento del invento son unas olefinas o unas mezclas de olefinas, en particular unas monoolefinas con 2 hasta 24, de manera preferida 3 hasta 16, de manera especialmente preferida 3 hasta 12 átomos de carbono con enlaces dobles de C-C situados en los extremos o en el interior, tales como p.ej. 1-propeno, 1- o 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-, 2- o 3-, hexeno, la mezcla de olefinas de C₆ (dipropeno) que resulta al realizar la dimerización de propeno, heptenos, 2- o 3-metil-1-hexenos, octenos, 2-metilheptenos, 3-metilheptenos, 5-metil-2-hepteno, 6-metil-2-hepteno, 2-etil-1-hexeno, la mezcla de olefinas de C₈ (dibuteno) que resulta al realizar la dimerización de butenos, nonenos, 2- o 3-metiloctenos, la mezcla de olefinas de C₉ (tripropeno) que resulta al realizar la dimerización de propeno, decenos, 2-etil-1-octeno, dodecenos, la mezcla de olefinas de C₁₂ (tetrapropeno o tributeno) que resulta al realizar la tetramerización o la trimerización de butenos, tetradecenos, hexadecenos, la mezcla de olefinas de C₁₆ (tetrabutano) que resulta al realizar la tetramerización de butenos, así como unas mezclas de olefinas preparadas mediante oligomerización concomitante de unas olefinas con un número diferente de átomos de carbono (de manera preferida 2 hasta 4).

En lo sucesivo, el invento se ilustra más detalladamente con ayuda de Ejemplos de realización.

Prescripciones generales de trabajo

Todas las siguientes preparaciones se llevaron a cabo con la técnica clásica de Schlenk bajo un gas protector. Los disolventes se secaron antes de su uso a través de unos medios de desecación apropiados (Purification of Laboratory Chemicals, W. L. F. Armarego (autor), Christina Chai (autora), Butterworth Heinemann (Elsevier), 6ª edición, Oxford 2009).

El tricloruro de fósforo (de Aldrich) se destiló bajo argón antes de su empleo. Todos los trabajos preparativos se efectuaron en unos recipientes calentados. La caracterización de los productos se efectuó mediante espectroscopía de RMN. Los desplazamientos químicos (δ) se indican en ppm. La referenciación de las señales de ³¹P-RMN se efectuó de acuerdo con la ecuación: $SR_{31P} = SR_{1H} * (BF_{31P} / BF_{1H}) = SR_{1H} * 0,4048$. (Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Robin Goodfellow, y Pierre Granger, Pure Appl. Chem., 2001, 73, 1795-1818; Robin K. Harris, Edwin D. Becker, Sonia M. Cabral de Menezes, Pierre Granger, Roy E. Hoffman y Kurt W. Zilm, Pure Appl. Chem., 2008, 80, 59-84).

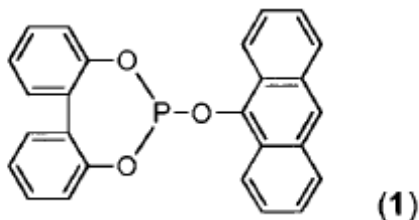
El registro de los espectros de resonancia nuclear se efectuó en un aparato Bruker Avance 300 o respectivamente Bruker Avance 400, el análisis por cromatografía de gases se efectuó en un aparato Agilent GC 7890A, el análisis elemental se efectuó en unos aparatos Leco TruSpec CHNS y Varian ICP-OES 715, y la espectrometría de masas ESI-TOF se efectuó en unos aparatos Thermo Electron Finnigan MAT 95-XP y Agilent 6890 N/5973.

Bifenoles

La síntesis de los bifenoles se efectuó análogamente a los documentos de patentes alemanas DE102013203865 y DE102013203867.

Síntesis de los clorofosfitos

La síntesis de los mono- y diclorofosfitos, tales como (antracen-9-iloxi)diclorofosfina, 2,6-difenilfenoxidiclorofosfina o 6-clorodibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina es conocida por un experto en la especialidad y se efectúa de manera conocida. Los clorofosfitos se pueden preparar mediante adición de triclorito de fósforo en presencia de una base. Para informaciones más detalladas véase también la obra "Phosphorous(III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis" de Paul C.J. Kamer y Piet W.N.M. van Leeuwen; John Wiley and Sons, 2012; entre otras p. 94 y siguientes, y las citas bibliográficas que se citan allí.

Síntesis de los monofosfitos**6-(Antracen-9-iloxi)dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina.**

5 Una solución agitada de antracen-9-ol (0,389 g; 2,00 mmol) en tolueno (9 ml) se mezcló con trietilamina (1,858 g; 18,36 mmol) y la mezcla obtenida se añadió gota a gota a 0 °C a una solución de 6-cloro-

10 dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina (0,501 g; 2,00 mmol) en tolueno (9 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad. El material sólido obtenido se secó durante 2 h a 40 °C y luego se recrystalizó en diclorometano caliente (3 ml). Rendimiento: 0,206 g (0,504 mmol; 25 %).

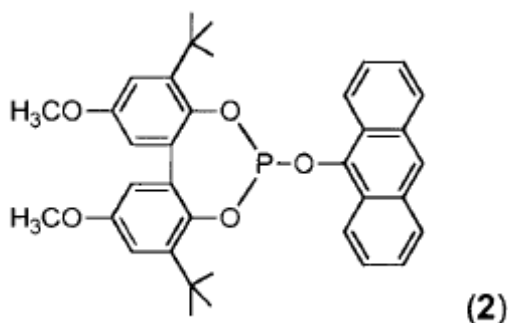
Análisis elemental (calculado para $C_{26}H_{17}O_3P$ = 408,37 g/ mol) C 76,59 (76,47); H 4,14 (4,20); P 7,64 (7,58) %.

^{31}P -RMN (CD_2Cl_2): 148,4 ppm.

1H -RMN (CD_2Cl_2): 7,37-7,72 (m, 12 H); 8,10 (m, 2 H); 8,40 (s, 1 H); 8,56 (m, 2 H) ppm.

15 ^{13}C -RMN (CD_2Cl_2): 122,6; 122,9; 123,7; 125,0; 126,1; 126,2; 126,4; 128,6; 129,8; 130,6; 131,5; 132,5; 143,4 (d, J_{CP} = 6,0 Hz); 149,4 (d, J_{CP} = 5,8 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 409,09945 (M+H)⁺.

6-(Antracen-9-iloxi)-4,8-di-*terc.*-butil-2,10-dimetoxidibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina.

20 Una solución agitada de antracen-9-ol (0,388 g; 2 mmol) en tolueno (9 ml) se mezcló con trietilamina (1,854 g; 18,33 mmol) y la mezcla obtenida se añadió gota a gota a 0 °C a una solución de 4,8-di-*terc.*-butil-6-cloro-2,10-

25 dimetoxidibenzo[*d,f*][1,3,2] dioxafosfepina (0,845 g; 2 mmol) en tolueno (8 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad. El residuo obtenido se mezcló agitando dos veces con hexano (en cada caso 4 ml) y se filtró, y se secó en vacío. Rendimiento: 0,206 g (0,355 mmol; 18 %).

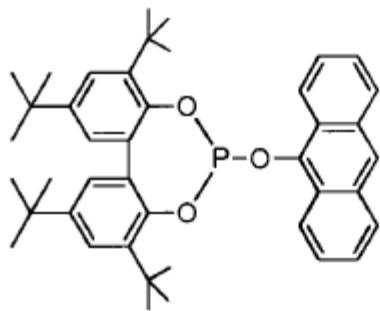
Análisis elemental (calculado para $C_{36}H_{37}O_5P$ = 580,63 g/ mol) C 74,28 (74,46); H 6,62 (6,42); P 5,39 (5,33) %.

^{31}P -RMN (CD_2Cl_2): 140,4 ppm.

30 1H -RMN(CD_2Cl_2): 1,39 (s, 18 H); 3,92 (s, 6 H); 6,93 (d, $^5J_{HH}$ = 3,1 Hz, 2 H, H_{arom}); 7,14 (d, $^5J_{HH}$ = 3,1 Hz, 2 H, H_{arom}); 7,51 (m, 4 H, H_{arom}); 8,05 (m, 2 H, H_{arom}); 8,34 (s, 1 H, H_{arom}); 8,41 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2): 31,0; 35,7; 56,0; 113,5; 114,9; 123,2; 123,7 (d, J_{CP} = 5,4 Hz); 124,8; 125,9; 126,0; 128,4; 132,6; 134,2 (d, J_{CP} = 3,9 Hz); 141,7 (d, J_{CP} = 6,0 Hz); 143,4; 143,5; 156,6 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 581,24490 (M+H)⁺.

6-(Antracen-9-iloxi)-2,4,8,10-tetra-*tert*-butildibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina**(3)**

Una suspensión agitada de antracen-9-ol (0,281 g; 1,45 mmol) en tolueno (7 ml) se mezcló con trietilamina (1,344 g; 13,28 mmol) y la mezcla obtenida se añadió gota a gota a 0 °C a una solución de 2,4,8,10-tetra-*tert*-butil-6-clorodibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina (0,724 g; 1,52 mmol) en tolueno (6 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación hasta sequedad en vacío y el residuo obtenido se recrystalizó en hexano (4 ml). Rendimiento: 0,559 g (0,883 mmol; 61 %).

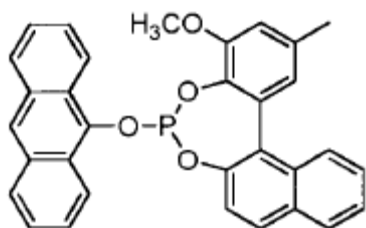
Análisis elemental (calculado para $C_{42}H_{49}O_3P$ = 632,78 g/ mol) C 79,83 (79,71); H 7,61 (7,81); P 5,01 (4,89) %.

^{31}P -RMN (CD_2Cl_2): 140,7 ppm.

1H -RMN (CD_2Cl_2): 1,41 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$); 1,50 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$); 7,40 (d, $^5J_{HH}$ = 2,4 Hz, 2 H, H_{arom}); 7,43-7,56 (m, 4 H, H_{arom}); 7,60 (d, $^5J_{HH}$ = 2,4 Hz, 2 H, H_{arom}); 8,05 (m, 2 H, H_{arom}); 8,34 (s, 1 H, H_{arom}); 8,38 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2): 31,2; 31,2; 31,8; 35,1; 35,7; 123,1; 123,7 (d, J_{CP} = 5,3 Hz); 124,8; 125,0; 125,8; 126,0; 127,2; 128,4; 132,6; 133,3 (d, J_{CP} = 3,7 Hz); 141,0; 143,5; 145,8 (d, J_{CP} = 6,2 Hz); 147,7 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 633,34934 ($M+H$) $^+$.

6-(Antracen-9-iloxi)-4-metoxi-2-metilbenzo[*d*]nafto[1,2-*f*][1,3,2]dioxafosfepina.**(4)**

Una solución de 1-(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilfenil)naftalen-2-ol (0,448 g; 1,598 mmol) en THF (8 ml) se mezcló con piridina (0,284 g; 3,596 mmol). Luego se añadió gota a gota una solución de (antracen-9-iloxi)diclorofosfina (0,472 g; 1,598 mmol) en THF (6 ml) a 0°C. La mezcla de reacción se agitó durante una noche, se filtró y el material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad. El residuo obtenido se recrystalizó en diclorometano caliente (13 ml). Rendimiento: 0,302 g (0,601 mmol; 38 %).

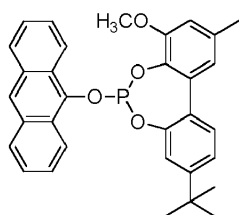
Análisis elemental (calculado para $C_{32}H_{23}O_4P$ = 502,50 g/ mol) C 76,38 (76,49); H 4,68 (4,61); P 6,15 (6,16) %.

^{31}P -RMN (THF- d_8): 147,3; 152,7 ppm.

1H -RMN (THF- d_8): 2,9-3,1 (2s, 3 H); 3,77-3,87 (2s, 3 H); 6,92 (m, 1 H, H_{arom}); 7,01 (m, 1 H, H_{arom}); 7,34-7,46 (m, 7 H, H_{arom}); 7,47-7,58 (m, 1 H, H_{arom}); 7,81-7,95 (m, 4 H, H_{arom}); 8,11 (m, 1 H, H_{arom}); 8,25 (m, 1 H, H_{arom}); 8,47 (m, 1 H, H_{arom}); 8,74 (m, 1 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -RMN (THF- d_8): 20,6; 20,7; 55,2; 55,5; 112,4; 112,8; 121,4; 121,6; 122,6; 123,0; 123,0; 123,8; 124,0; 124,6; 124,6; 124,9; 125,1; 125,5; 125,5; 125,6; 125,7; 125,7; 126,2; 126,2; 126,6; 126,7; 127,9; 128,0; 128,4; 128,4; 128,5; 128,5; 129,5; 130,0; 130,2 (d, J_{CP} = 4,3 Hz); 132,0; 132,3; 132,5; 134,0; 134,8; 135,7; 137,6; 143,2 (d, J_{CP} = 7,7 Hz); 143,5 (d, J_{CP} = 8,3 Hz); 145,8 (d, J_{CP} = 2,8 Hz); 147,2 (d, J_{CP} = 6,7 Hz); 152,2; 152,5 (d, J_{CP} = 2,6 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 503,14057 ($M+H$) $^+$.

6-(Antracen-9-iloxi)-9-(*tert*-butil)-4-metoxi-2-metildibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina.**(5)**

Una solución agitada de 4'-(*terc.*-butil)-3-metoxi-5-metil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,703 g; 2,46 mmol) en tolueno (7 ml) se mezcló con trietilamina (2,277 g; 22,50 mmol) y esta mezcla se le añadió gota a gota a 0 °C a una solución de (antracen-9-iloxi)diclorofosfina (0,725 g; 2,46 mmol) en tolueno (13 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y luego se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad y el residuo

obtenido se recrystalizó en tolueno (2 ml). Rendimiento: 0,320 g (0,630 mmol; 26 %).

Análisis elemental (calculado para $C_{32}H_{29}O_4P$ = 508,55 g/ mol) C 75,48 (75,58); H 5,86 (5,75); P 6,03 (6,09) %.

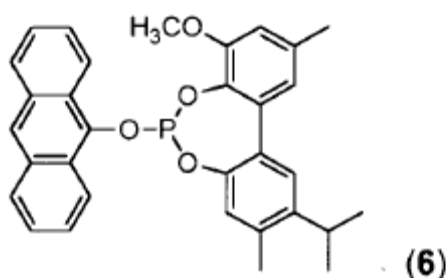
^{31}P -RMN (CD_2Cl_2): 148,4 ppm.

1H -RMN (CD_2Cl_2): 4,4 (s, 9 H); 2,49 (m, 3 H); 4,00 (s, 3 H); 6,94-7,04 (m, 2 H, H_{arom}); 7,46 (m, 2 H, H_{arom}); 7,56-7,69 (m, 5 H, H_{arom}); 8,10 (m, 2 H, H_{arom}); 8,39 (m, 1 H, H_{arom}); 8,78 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2): 21,7; 31,3; 31,4; 35,1; 56,5; 113,0; 119,5; 121,9; 123,2; 123,3; 123,5; 125,2 (d, J_{CP} = 5,4 Hz); 126,3 (d, J_{CP} = 9,5 Hz); 128,5; 129,9; 132,0 (d, J_{CP} = 3,0 Hz); 132,6; 136,1; 136,2 (d, J_{CP} = 6,0 Hz); 143,9 (d, J_{CP} = 6,7 Hz); 149,3 (d, J_{CP} = 5,7 Hz); 152,1; 153,8 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 509,8744 ($M+H$)⁺.

6-(Antracen-9-iloxi)-2 isopropil-8-metoxi-3,10-dimetildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina.



Una solución de 5'-isopropil-3-metoxi-4',5'-dimetil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,359 g; 1,252 mmol) en tolueno (7 ml) se mezcló con trietilamina (1,161 g; 11,473 mmol), se enfrió a 0 °C y a esta mezcla se le añadió gota a gota una solución de (antracen-9-iloxi)diclorofosfina (0,370 g; 1,252 mmol) en tolueno (9 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y luego se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad. Rendimiento: 0,594 g (1,168 mmol; 93 %).

Análisis elemental (calculado para $C_{32}H_{29}O_4P$ = 508,55 g/ mol) C 75,46 (75,58); H 5,90 (5,75); P 6,09 (6,09) %.

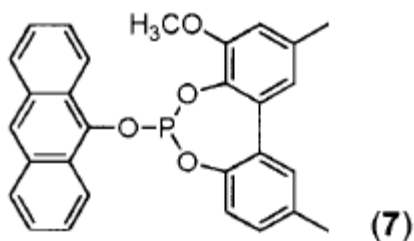
^{31}P -RMN (CD_2Cl_2): 148,5 ppm.

1H -RMN (CD_2Cl_2): 3,8 (d, $^2J_{HH}$ = 6,8 Hz, 3 H); 1,39 (d, J_{CP} = 6,8 Hz, 3 H); 2,46 (s, 3 H); 2,52 (s, 3 H); 3,22-3,32 (m, 1 H); 3,99 (s, 3 H); 6,95 (m, 1 H, H_{arom}); 7,07 (m, 1 H, H_{arom}); 7,20 (m, 1 H, H_{arom}); 7,52 (s, 1 H, H_{arom}); 7,57-7,68 (m, 4 H, H_{arom}); 8,10 (m, 2 H, H_{arom}); 8,39 (m, 1 H, H_{arom}); 8,79 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

^{13}C -RMN (CD_2Cl_2): 19,3; 21,7; 23,6; 23,6; 29,5; 56,5; 113,0; 121,9; 123,4; 123,5; 123,8; 125,2; 125,7; 126,3 (d, J_{CP} = 3,3 Hz); 126,7; 128,6 (d, J_{CP} = 8,7 Hz); 129,4; 132,5 (d, J_{CP} = 3,6 Hz); 132,6; 136,1; 136,2 (d, J_{CP} = 6,2 Hz); 137,5; 138,4; 143,9 (d, J_{CP} = 6,5 Hz); 144,8; 146,9 (d, J_{CP} = 5,9 Hz); 152,1 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 509,18763 ($M+H$)⁺.

6-(Antracen-9-iloxi)-4-metoxi-2,10-dimetildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina.



Una solución agitada de 3-metoxi-5,5'-dimetil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,655 g; 2,68 mmol) en tolueno (16 ml) se mezcló con trietilamina (2,487 g; 24,58 mmol) y se enfrió a 0 °C. A esta solución se le añadió gota a gota una solución de (antracen-9-iloxi)diclorofosfina (0,792 g; 2,683 mmol) en tolueno (18 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y luego se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad y el residuo se secó durante 3 h a 50 °C / 0,1 mbar. Rendimiento: 1,020 g (2,187 mmol; 82 %).

Análisis elemental (calculado para $C_{29}H_{23}O_4P$ = 466,47 g/ mol) C 74,58 (74,67); H 5,19 (4,97); P 6,78 (6,64) %.

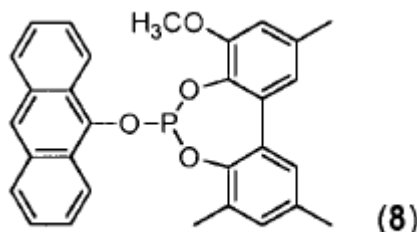
^{31}P -RMN (CD_2Cl_2): 148,6 ppm.

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 2,51 (m, 6 H); 3,99 (s, 3 H); 6,96 (m, 1 H, H_{arom}); 7,06 (m, 1 H, H_{arom}); 7,32-7,37 (m, 2 H, H_{arom}); 7,48 (m, 1 H, H_{arom}); 7,57-7,69 (m, 4 H, H_{arom}); 8,10 (m, 2 H, H_{arom}); 8,39 (m, 1 H, H_{arom}); 8,79 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 21,1; 21,7; 56,4; 113,2; 122,0; 122,2; 123,3; 123,5; 125,1 (d, J_{CP}= 3,7 Hz); 126,2; 126,3; 128,5; 130,3; 130,9; 131,3 (d, J_{CP}= 3,2 Hz); 132,1 (d, J_{CP}= 3,3 Hz); 132,5 (d, J_{CP}= 2,0 Hz); 135,7; 136,1; 136,3 (d, J_{CP}= 5,8 Hz); 143,9 (d, J_{CP}= 7,1 Hz); 147,3 (d, J_{CP}= 5,4 Hz); 152,0 (d, J_{CP}= 2,0 Hz) ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 467,10093 (M+H)⁺.

6-(Antracen-9-iloxi)-4-metoxi-2,8,10-trimetildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina.



Una solución de 3-metoxi-3',5,5'-trimetil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,409 g; 1,58 mmol) en tolueno (9 ml) se mezcló con trietilamina (2,468 g; 14,51 mmol), se enfrió a 0 °C, y a esta mezcla se le añadió gota a gota una solución de (antracen-9-iloxi)diclorofosfina (0,467 g; 1,584 mmol) en tolueno (11 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y luego se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad y el residuo obtenido se recrystalizó en hexano (17 ml). Rendimiento: 0,511 g (1,063 mmol; 67 %).

Análisis elemental (calculado para C₃₀H₂₅O₄P = 480,50 g/ mol) C 74,53 (74,99); H 5,53 (5,24); P 6,48 (6,45) %.

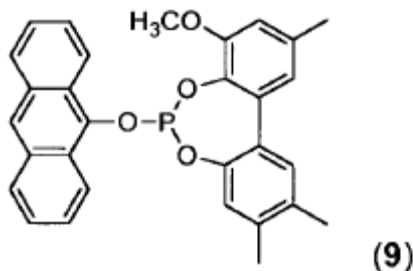
³¹P-RMN (CD₂Cl₂): 147,7 ppm.

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 2,46-2,50 (m, 9 H); 4,02 (s, 3 H); 6,96 (m, 1 H, H_{arom}); 7,05 (m, 1 H, H_{arom}); 7,20 (m, 1 H, H_{arom}); 7,30 (m, 1 H, H_{arom}); 7,56-7,68 (m, 4 H, H_{arom}); 8,10 (m, 2 H, H_{arom}); 8,40 (m, 1 H, H_{arom}); 8,88 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 17,0; 21,1; 21,7; 56,3; 113,0; 122,2; 123,4; 123,5; 125,3 (d, J_{CP}= 3,6 Hz); 125,7; 126,3 (d, J_{CP}= 5,5 Hz); 128,4; 128,5; 130,9; 131,6 (d, J_{CP}= 3,7 Hz); 132,0; 132,0; 132,5; 135,4; 135,8; 136,8 (d, J_{CP}= 8,0 Hz); 143,9 (d, J_{CP}= 7,4 Hz); 145,3 (d, J_{CP}= 4,0 Hz); 151,9 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 481,15626 (M+H)⁺.

6-(Antracen-9-iloxi)-8-metoxi-2,3,10-trimetildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepina.



Una solución de 3-metoxi-4',5,5'-trimetil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,518 g; 2,00 mmol) en tolueno (11 ml) se mezcló con trietilamina (1,857 g; 18,35 mmol) y se enfrió a 0 °C. A esta mezcla se le añadió gota a gota una solución de (antracen-9-iloxi)diclorofosfina (0,591 g; 2,00 mmol) en tolueno (8 ml). Después de haber añadido más tolueno (30 ml), la mezcla de reacción se agitó durante una noche. Entonces, la mezcla se filtró y el disolvente se eliminó en vacío. El residuo obtenido se recogió en tolueno (11 ml), la suspensión resultante se calentó ligeramente y luego se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad y el material sólido obtenido se secó a 50°C/0,1 mbar. Rendimiento: 0,489 g (1,018 mmol; 51 %).

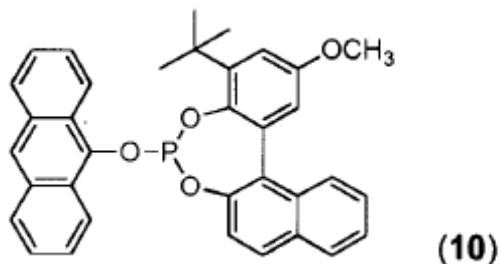
Análisis elemental (calculado para C₃₀H₂₅O₄P = 480,50 g/ mol) C 74,77 (74,99); H 5,10 (5,24); P 6,47 (6,45) %.

³¹P-RMN (CD₂Cl₂): 148,2 ppm.

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 2,38 (m, 6 H); 2,49 (m, 3 H); 3,98 (s, 3 H); 6,93 (m, 1 H, H_{arom}); 7,03 (m, 1 H, H_{arom}); 7,19 (m, 1 H, H_{arom}); 7,40 (m, 1 H, H_{arom}); 7,56-7,68 (m, 4 H, H_{arom}); 8,09 (m, 2 H, H_{arom}); 8,38 (m, 1 H, H_{arom}); 8,76 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 19,4; 19,8; 21,7; 56,4; 112,9; 121,8; 123,3; 123,3; 123,4; 125,1 (d, J_{CP}= 3,5 Hz); 125,6 (d, J_{CP}= 3,5 Hz); 126,1; 126,2; 128,4; 131,1; 132,1 (d, J_{CP}= 3,1 Hz); 132,5; 134,4; 136,0; 136,2 (d, J_{CP}= 6,0 Hz); 138,8; 143,9 (d, J_{CP}= 6,9 Hz); 147,2 (d, J_{CP}= 5,7 Hz); 152,0 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 481,15601 (M+H)⁺.

6-(Antracen-9-iloxi)-4-(*terc.*-butil)-2-metoxibenzo[*d*]nafto[1,2-*f*][1,3,2]dioxafosfepina.

Una solución de 1-(3-(*terc.*-butil)-2-hidroxi-5-metoxifenil)naftalen-2-ol (0,730 g; 2,26 mmol) en tolueno (14 ml) se mezcló con trietilamina (2,097 g; 20,73 mmol) y a esta mezcla se le añadió gota a gota a 0 °C una solución de (antracen-9-iloxi)diclorofosfina (0,668 g; 2,26 mmol) en tolueno (10 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y luego se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad y el residuo obtenido se recristalizó en hexano (28 ml). Rendimiento: 0,708 g (1,30 mmol; 58 %).

Análisis elemental (calculado para C₃₅H₂₉O₄P = 544,58 g/ mol) C 76,96 (77,19); H 5,38 (5,37); P 5,66 (5,69) %.

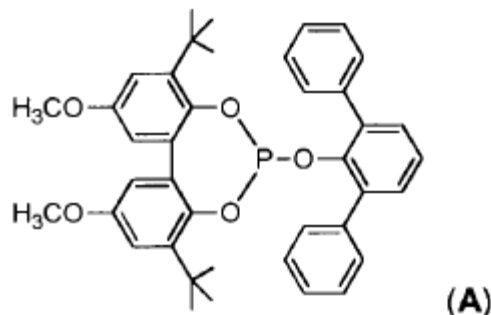
³¹P-RMN (CD₂Cl₂): 150,0 ppm.

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 5,3 (s, 9 H); 3,88 (s, 3 H); 7,10 (d, *J*_{HH} = 3,1 Hz, 1 H, H_{arom}); 7,18 (d, *J*_{HH} = 3,1 Hz, 1 H, H_{arom}); 7,54-7,64 (m, 6 H, H_{arom}); 7,78 (m, 1 H, H_{arom}); 7,99-8,10 (m, 4 H, H_{arom}); 8,18-8,22 (m, 1 H, H_{arom}); 8,38 (m, 1 H, H_{arom}); 8,62 (m, 2 H, H_{arom}) ppm.

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 31,2; 35,8; 56,1; 115,0; 115,1; 121,7; 123,1; 123,7; 125,0 (d, *J*_{CP} = 3,7 Hz); 125,7; 126,0; 126,2; 126,4; 127,3; 128,6; 128,9; 129,4; 130,1; 130,7 (d, *J*_{CP} = 5,0 Hz); 132,4; 132,5; 133,0; 138,4; 142,1; 143,7 (d, *J*_{CP} = 7,2 Hz); 144,4; 146,8 (d, *J*_{CP} = 5,5 Hz); 156,1 ppm. ESI-TOF/HRMS: m/e 545,18764 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terfenil]-2'-iloxi)-4,8-di-*terc.*-butil-2,10-dimetoxidibenzo[*d*,*f*][1,3,2]dioxafosfepina.

(Compuesto comparativo)



Una solución de 2,6-difenilfenol (0,411 g; 1,65 mmol) en tolueno (8 ml) se mezcló con trietilamina (1,529 g; 15,11 mmol) y la mezcla obtenida se añadió gota a gota a 0°C a una solución de 4,8-di-*terc.*-butil-6-cloro-2,10-dimetoxidibenzo[*d*,*f*][1,3,2]dioxafosfepina (0,697 g; 1,65 mmol) en tolueno (6 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche a la temperatura ambiente y durante 5 h a 70 °C. Entonces, la mezcla se filtró y el material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad. El residuo obtenido se recristalizó en hexano (4 ml).

Rendimiento: 0,417 g (0,659 mmol; 40 %).

Análisis elemental (calculado para C₄₀H₄₁O₅P = 632,70 g/ mol) C 75,95 (75,93); H 6,52 (6,53); P 5,01 (5,00) %.

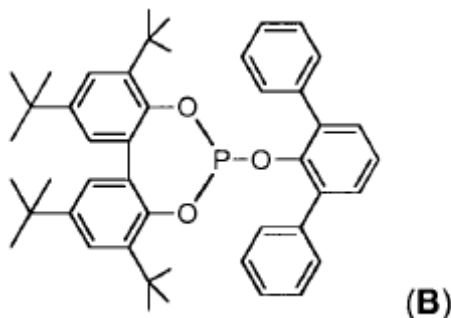
³¹P-RMN (CD₂Cl₂): 140,9 ppm.

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 1,37 (s, 18 H); 3,84 (s, 6 H); 6,51 (d, ⁵*J*_{HH} = 3,1 Hz, 2 H, H_{arom}); 6,89-7,95 (m, br, 15 H, H_{arom}) ppm.

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 31,1; 35,5; 55,9; 113,0; 114,5; 125,2; 126,5-131,0 (señales anchas, superpuestas); 133,8 (d, *J*_{CP} = 4,0 Hz); 141,5 (d, *J*_{CP} = 6,3 Hz); 142,6; 144,8; 156,1 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 633,27654 (M+H)⁺.

6-([1,1':3',1''-Terfenil]-2'-iloxi)-2,4,8,10-tetra-*terc.*-butildibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxafosfepina.
(Compuesto comparativo)



Una solución de 3,3',5,5'-tetra-*terc.*-butil-[1,1'-bifenil]-2,2'-diol (0,616 g; 1,50 mmol) en tolueno (13 ml) se mezcló con trietilamina (1,390 g; 13,74 mmol) y se enfrió a 0 °C. A esta mezcla se le añadió gota a gota una solución de (2,6-difenilfenoxi)diclorofosfina (0,521 g; 1,50 mmol) en tolueno (3 ml). La mezcla de reacción se agitó durante una noche y se filtró. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío hasta sequedad, el residuo obtenido se recogió en diclorometano (3 ml) y se filtró a través de gel de sílice. El material filtrado se concentró por evaporación en vacío y el material sólido obtenido se secó a 50°C / 0,1 mbar. Rendimiento: 0,955 g (1,394 mmol; 93 %).

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

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

1H -RMN (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 (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 -RMN (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; unas adicionales señales anchas entre 127 y 131 ppm.

ESI-TOF/HRMS: m/e 685,38089 ($M+H$) $^+$.

Prescripción de trabajo para los ensayos de catálisis

La hidroformilación se llevó a cabo en un autoclave con un capacidad de 200 ml provisto de un dispositivo de mantenimiento constante de la presión, un dispositivo de medición del flujo de gases, un agitador de gaseo y una pipeta a presión de la entidad Premex Reactor AG, Lengau, Suiza. Para la minimización de una influencia de humedad y oxígeno, el tolueno usado como disolvente se secó con sodio-cetilo y se destiló bajo argón. Como olefina se utilizó una mezcla de octenos: n-octenos (de Oxeno GmbH, mezcla de isómeros de octeno a base de 1-octeno: ~3 %; cis+trans-2-octeno: ~49 %, cis+trans-3-octeno: ~29 %; cis+trans-octeno-4: ~16 %; los octenos isómeros estructurales: ~3 % se calentaron bajo reflujo durante varias horas sobre sodio y se destilaron bajo argón.

Para los ensayos se rellenaron en el autoclave bajo una atmósfera de argón las siguientes soluciones de rodio en forma de [(acac)Rh(COD)] (acac= anión de acetilacetato; COD=1,5-ciclooctadieno, de Umicore) como el compuesto precursor del catalizador en tolueno: Para unos ensayos con 100 ppm-m de rodio, 10 ml de una solución 4,31 milimolar, para 40 o respectivamente 60 ppm-m la misma cantidad de una solución diluida correspondientemente. A continuación, se añadió y mezcló la correspondiente cantidad del compuesto de fosfito disuelto en tolueno (5 equivalentes de ligando por rodio). Mediante adición de más cantidad de tolueno (la masa total del tolueno se determinó para el análisis por cromatografía de gases, véase más abajo), el volumen inicial de la solución de catalizador se ajustó a 41,0 ml. Se determinó la masa de tolueno introducida en cada caso. Cantidad pesada de n-octenos: 10,70 g (95,35 mmol). El autoclave se calentó a las temperaturas indicadas en cada caso a una presión gaseosa total (gas de síntesis: Linde; H_2 (99,999%); CO (99,997%) = 1:1) de a) 42 bares para una presión final de 50 bares, o respectivamente b) de 12 bares para la presión final de 20 bares, mediando agitación (1.500 rpm). Después de haber alcanzado la temperatura de reacción, la presión de gas de síntesis se aumentó a a) 48,5 bares para una presión final de 50 bares o respectivamente b) 19,5 bares para una presión final de 20 bares, y se añadió el educto con una sobrepresión de aprox. 3 bares ajustada en la pipeta a presión. La reacción se llevó a cabo a una presión constante de en cada caso 50 o respectivamente 20 bares (regulador de presión posterior de la entidad Bronkhorst, Holanda) durante 4 h. El autoclave se enfrió a la temperatura ambiente después de haber transcurrido el período de tiempo de reacción, se descomprimió bajo agitación y se enjuagó con argón. Se extrajo en cada caso 1 ml de las mezclas de reacción inmediatamente después de haber desconectado el agitador, se diluyó con 5 ml de pentano y se analizó por cromatografía de gases: HP 5890 Series II plus, PONA, 50 m x 0,2 mm x 0,5 μm . La determinación cuantitativa de olefina restante y de aldehído se efectuó frente al disolvente tolueno como patrón interno.

Resultados de la catálisis

Los resultados de los ensayos de catálisis se han recopilado en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1:

Ligando	p (bar)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Rend. (%)
1*	50	120	4	100	5	98
2*	50	120	4	100	5	97
2*	50	120	4	60	5	97
2*	50	120	4	40	5	96
3*	50	120	4	100	5	98
4*	50	120	4	100	5	92
5*	50	120	4	100	5	100
6*	50	120	4	100	5	99
7*	50	120	4	100	5	99
7*	50	120	4	40	5	100
7*	50	120	4	60	5	100
8*	50	120	4	100	5	99
8*	50	120	4	40	5	99
8*	50	120	4	60	5	100
9*	50	120	4	100	5	99
10*	50	120	4	100	5	98

* compuesto conforme al invento

- 5 Olefina: n-octenos (de Oxeno GmbH)
 Disolvente: tolueno
 Relación ligando/rodio (L/Rh): 5 : 1

- 10 Tal como se puede deducir de la Tabla 1, con todos los compuestos conformes al invento se pudo conseguir un rendimiento muy bueno. También una reducción de la concentración de rodio de 100 ppm hasta 60 ppm y 40 ppm, se compensa mediante la alta actividad del ligando de tal manera que se pudieron seguir consiguiendo unos rendimientos de más que 90 %.
- 15 Este hecho desempeña un cometido importante en particular en el caso de un empleo a gran escala técnica, puesto que se quisieran emplear unas cantidades lo más pequeñas que sean posibles del caro metal rodio y a pesar de todo se quieren obtener unos altos rendimientos del producto deseado.

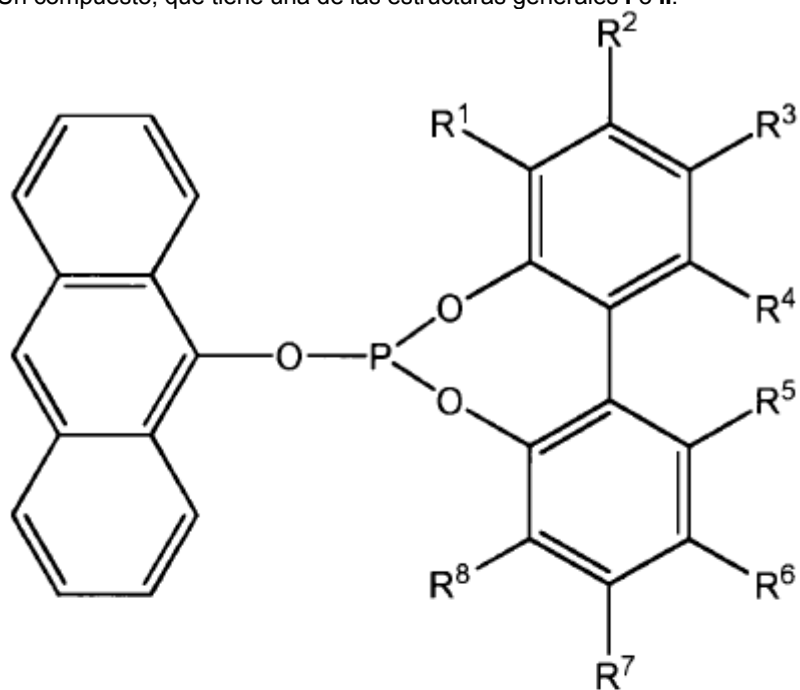
Tabla 2:

Ligando	p (bar)	T (°C)	t (h)	[Rh] (ppm)	L/Rh	Rend. (%)
3*	20	120	4	100	5	86
4*	20	120	4	100	5	91
7*	20	120	4	100	5	98
8*	20	120	4	100	5	98
A	20	120	4	100	5	29
B	20	120	4	100	5	21

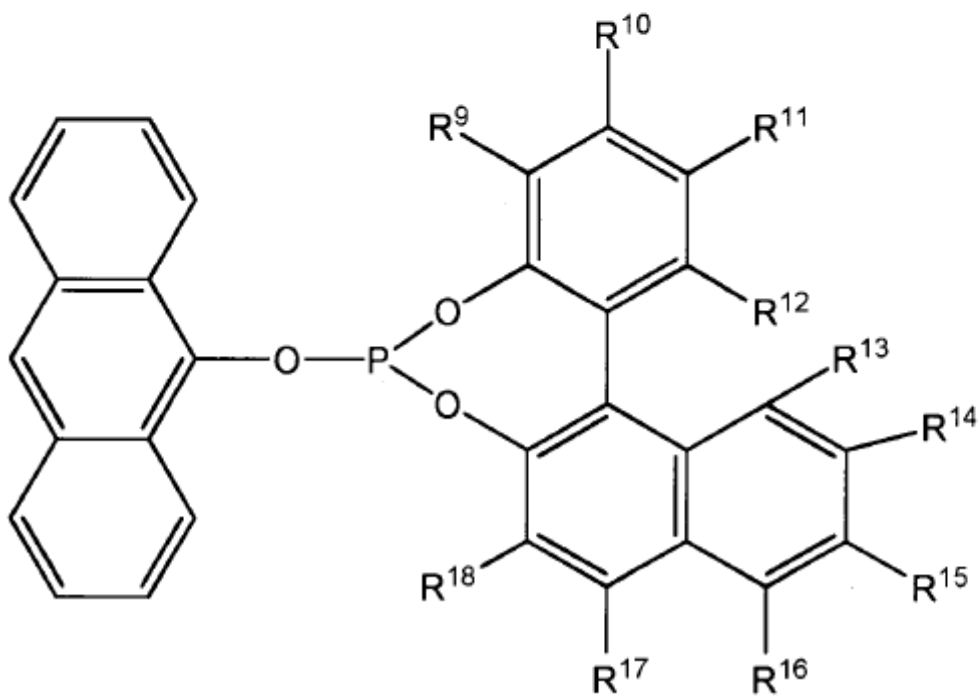
- 20 * compuesto conforme al invento
 Olefina: n-octenos (de Oxeno GmbH)
 Disolvente: tolueno
 Relación ligando/rodio (L/Rh): 5 : 1
- 25 Cuatro de los compuestos enumerados en la Tabla 1 se ensayaron también a una presión más baja (de 20 bares). Todos los cuatro compuestos condujeron en ese caso también a unos rendimientos muy buenos. Con los compuestos conformes al invento se pudo conseguir un rendimiento manifiestamente mejor que con los compuestos comparativos **(A)** y **(B)**.
- 30 Con ayuda de los ensayos descritos más arriba se pudo demostrar que el problema planteado por la misión es resuelto mediante los compuestos conformes al invento.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto, que tiene una de las estructuras generales I o II:

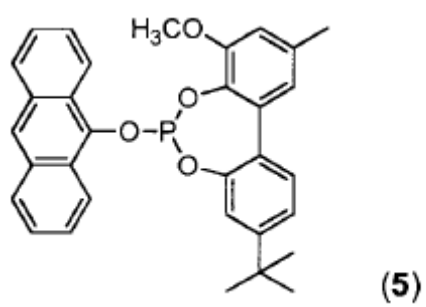
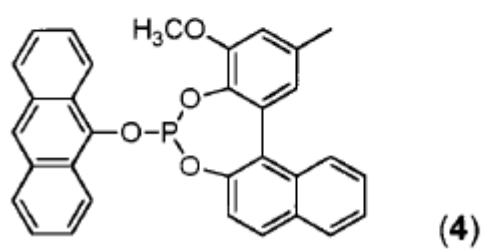
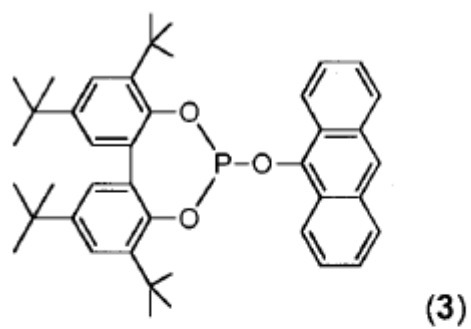
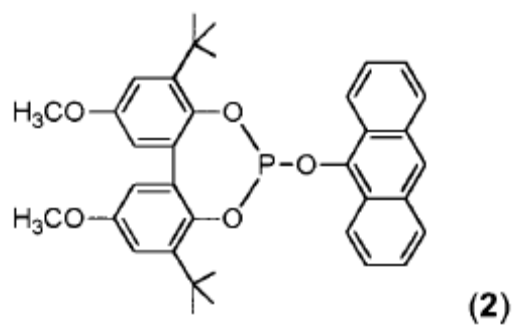
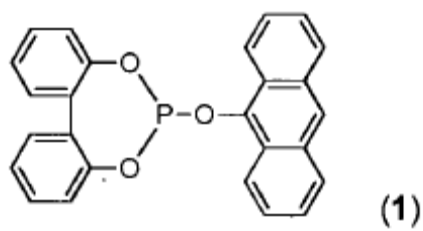


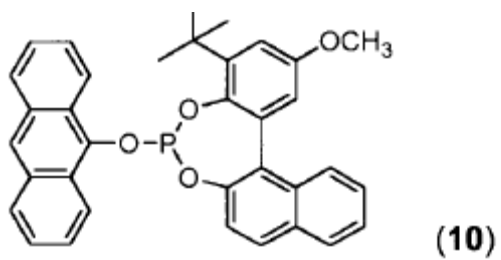
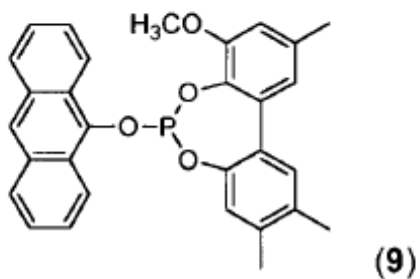
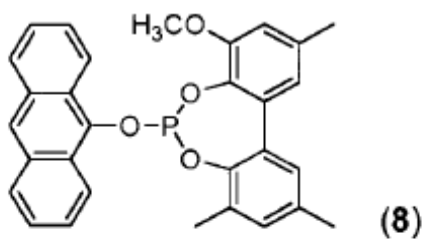
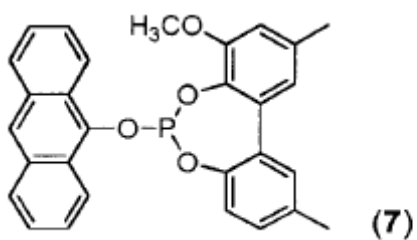
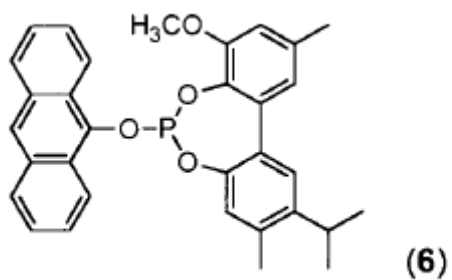
(I)



(II)

- escogiéndose los $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, -COO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H, -CN, -NH₂, -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂;
- 5 y escogiéndose los $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, -COO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H, -NH₂, -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂;
- 10 estando sustituidos los mencionados grupos alquilo y arilo como sigue:
 los grupos -alquilo de (C₁-C₁₂) sustituidos y -alcoxi de (C₁-C₁₂) sustituidos pueden tener, dependiendo de su longitud de cadena, uno o más sustituyentes; los sustituyentes se escogen, independientemente unos de otros, entre -cicloalquilo de (C₃-C₁₂), -heterocicloalquilo de (C₃-C₁₂), -arilo de (C₆-C₂₀), fluoro, cloro, ciano, formilo, acilo o alcocarbonilo;
- 15 los grupos arilo de (C₆-C₂₀) sustituidos y -(arilo de C₆-C₂₀)-arilo de (C₆-C₂₀) sustituidos tienen, dependiendo del tamaño del anillo, uno o más sustituyentes; estos sustituyentes, independientemente unos de otros, se escogen entre -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -halógeno (tal como Cl, F, Br, I), -COO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CONH-alquilo de (C₁-C₁₂), -(arilo de C₆-C₂₀)-CON[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂, -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -COOH, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NO₂, -CN, -NH₂, -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂;
- 20 2. Un compuesto según la reivindicación 1, escogiéndose los $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂.
- 25 3. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 o 2, escogiéndose los $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno, -CO-alquilo de (C₁-C₁₂), -CO-arilo de (C₆-C₂₀), -N[alquilo de (C₁-C₁₂)]₂.
- 30 4. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 3, escogiéndose los $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno.
- 35 5. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 4, escogiéndose los $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀), -arilo de (C₆-C₂₀), -S-alquilo, -S-arilo, halógeno.
- 40 6. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 5, escogiéndose los $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀).
- 45 7. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 6, escogiéndose los $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂), -O-arilo de (C₆-C₂₀).
- 50 8. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 7, escogiéndose los $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂).
- 55 9. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, escogiéndose los $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}$ entre:
 -H, -alquilo de (C₁-C₁₂), -O-alquilo de (C₁-C₁₂).
10. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 9, el cual tiene una de las siguientes estructuras **1** hasta **10**:





5

11. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 10, en donde el compuesto tiene las estructuras generales I.

10

12. Un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 10, en donde el compuesto tiene las estructuras generales II.

13. Un complejo que comprende:

- un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 12,
- un átomo de un metal que se escoge entre: Rh, Ru, Co, Ir.

14. Una utilización de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 12, para la catálisis de una reacción de hidroformilación.

15. Un procedimiento que comprende las etapas de procedimiento de:

- a) puesta a disposición de una olefina,
- b) adición de un complejo según la reivindicación 13, o de un compuesto según una de las reivindicaciones 1 hasta 12 y de una sustancia, que contiene un átomo de metal que se escoge entre: Rh, Ru, Co, Ir,
- c) aportación de H_2 y CO ,
- d) calentamiento de la mezcla de reacción, siendo convertida químicamente la olefina en un aldehído.