



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 828 T2 2005.08.04**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 082 285 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 828.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/11557**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 925 835.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/062855**

(86) PCT-Anmeldetag: **26.05.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **09.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 45/50**

**C07C 47/02, C07C 47/228, C07C 51/373,
C07C 67/347, C07C 69/716, C07C 253/30,
B01J 31/18, B01J 31/06, B01J 31/16,
C08F 8/40, C08F 8/42**

(30) Unionspriorität:

87151 P 29.05.1998 US

(73) Patentinhaber:

Invista Technologies S.a.r.l., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(72) Erfinder:

**BUNEL, E., Emilio, Wilmington, US; BURKE,
Michael, Patrick, Wilmington, US; DRULINER,
Douglas, Joe, Newark, US; MANZER, Ernest, Leo,
Wilmington, US; MOLOY, Gene, Kenneth, Newark,
US; WANG, Manxue, Wilmington, US**

(54) Bezeichnung: **HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINEN UNTER VERWENDUNG VON BIS(PHOSPHOR) TRÄGERLIGANDEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

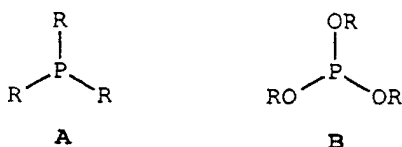
Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft allgemein die Hydroformylierung von ungesättigten organischen Verbindungen unter Verwendung von geträgerten Bis(phosphor)-Liganden. Insbesondere betrifft die Erfindung die Hydroformylierung von Olefinen unter Verwendung von geträgerten Bis(phosphor)-Liganden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Phosphorliganden sind allgegenwärtig in der Katalyse, wobei die Verwendung für eine Anzahl von kommerziell wichtigen chemischen Umwandlungen finden. Phosphorliganden, denen man in der Katalyse gewöhnlich begegnet, schließen Phosphine (A) und Phosphite (B) ein, die nachstehend gezeigt werden. In diesen Darstellungen kann R eigentlich eine beliebige organische Gruppe sein. Monophosphin- und Monophosphitliganden sind Verbindungen, die ein einzelnes Phosphoratom enthalten, welches als Donor für ein Metall dient. Bisphosphin-, Bisphosphit- und Bis(phosphor)-Liganden enthalten im allgemeinen zwei Phosphordonoratome und bilden normalerweise mit Übergangsmetallen cyclische Chelatstrukturen.



[0003] Zwei industriell wichtige katalytische Reaktionen, die Phosphorliganden von besonderer Wichtigkeit verwenden, sind Olefinhydrocyanierung und Olefinhydroformylierung. Phosphitliganden sind besonders gute Liganden für diese beiden Umwandlungen. Zum Beispiel ist die Hydrocyanierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen unter Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit einzähnigen Phosphitliganden im Stand der Technik gut dokumentiert. Siehe zum Beispiel die US-Patentschriften 3496215; 3631191; 3655723 und 3766237 sowie Tolman et al., *Advances in Catalysis*, 33, 1, 1985. Es ist gezeigt worden, daß zweizählige Bisphosphitliganden bei der Hydrocyanierung von monoolefinischen und diolefinischen Verbindungen ebenso wie für die Isomerisierung von nichtkonjugierten 2-Alkyl-3-monoalkennitrilen zu linearen 3- und/oder 4-Monoalkennitrilen verwendbar sind. Siehe zum Beispiel die US-Patentschrift 551269.5, die US-Patentschrift 5512696 und WO 9514659. Es ist auch gezeigt worden, daß zweizählige Phosphitliganden besonders nützliche Liganden bei der Hydrocyanierung von aktivierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen sind. Siehe zum Beispiel Baker, M. J., und Pringle, P. G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1292, 1991; Baker et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 803, 1991; WO 9303839. Zweizählige Phosphitliganden sind auch für Alkenhydroformylierungsreaktionen verwendbar. Zum Beispiel beschreibt die US-Patentschrift 5235113 ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem ein organischer zweizähliger Ligand, der zwei mit einer organischen brückenbildenden Dihydroxylgruppe verknüpfte Phosphoratom enthält, in einem homogenen Hydroformylierungskatalysatorsystem verwendet wird, das auch Rhodium umfaßt. Diese Patentschrift beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von alkenisch ungesättigten organischen Verbindungen, zum Beispiel 1-Octen oder dimerisiertes Butadien, unter Verwendung des vorstehenden Katalysatorsystems. Außerdem sind Phosphitliganden mit Rhodium bei der Hydroformylierung von funktionalisierten ethylenisch ungesättigten Verbindungen offenbart worden: Cuny et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2066. Diese Beispiele des Stands der Technik demonstrieren die Nützlichkeit von Bisphosphitliganden in der Katalyse.

[0004] Wenn auch diese Systeme des Stands der Technik kommerziell brauchbare Katalysatoren darstellen, leiden sie unter bedeutsamen Nachteilen. In erster Linie muß der Katalysator, bestehend aus dem Liganden und dem Metall, von den Reaktionsprodukten getrennt werden. Typischerweise wird dies gemacht, indem das Gemisch von Produkt und Katalysator aus der Reaktionszone entfernt wird und eine Trennung durchgeführt wird. Typische Trennverfahren beinhalten Extraktion mit einem nicht mischbaren Lösungsmittel, Destillation und Phasentrennungen. In allen diesen Beispielen geht etwas von dem Katalysator, bestehend aus dem Liganden und/oder dem Metall, verloren. Zum Beispiel führt Destillation eines flüchtigen Produkts von einem nichtflüchtigen Katalysator zu thermischem Abbau des Katalysators. Ähnlich führen Extraktion oder Phasentrennung zu einigem Verlust von Katalysator in die Produktphase. Diese Liganden und Metalle sind oft sehr teuer, und so ist es wichtig, für ein kommerziell brauchbares Verfahren derartige Verluste auf einem Minimum zu halten.

[0005] Ein Verfahren, um das Problem der Trennung von Katalysator und Produkt zu lösen, ist es, den Katalysator an einen unlöslichen Träger zu binden. Beispiele dieser Herangehensweise sind früher beschrieben

worden, und allgemeine Dokumente über diesen Gegenstand können in „Supported Metal Complexes“ (Geträgerte Metall-Komplexe), D. Reidel Publishing, 1985, Acta Polymer. 1996, 47, 1, und Comprehensive Organometallic Chemistry (Gesamte organische Chemie), Pergamon Press, 1982, Kapitel 55, gefunden werden. Speziell sind Monophosphin- und Monophosphitliganden, die an feste Träger gebunden sind, in diesen Dokumenten und auch in Macromol. Symp. 1994, 80 241, beschrieben. Bisphosphinliganden sind ebenfalls an feste Träger gebunden und für Katalyse verwendet worden, wie in zum Beispiel der US-Patentschrift 5432289, J. Mol. Catal. A 1996, 112, 217, und J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996, 653, beschrieben ist. Der feste Träger in diesen Beispielen des Stands der Technik kann in der Beschaffenheit organisch, z. B. ein Polymerharz, oder anorganisch sein.

[0006] WO-A-99/06146 bewältigt viele der mit katalytischer Hydrocyanierung verbundenen Probleme durch Verwendung von mit Nickel koordinierten geträgerten Bis(phosphor)-Liganden für die Hydrocyanierung von Olefinen.

[0007] Diese Systeme des Stands der Technik haben bis jetzt unter verschiedenen Nachteilen gelitten und haben kein kommerzielles Potential erreicht. Unter den Nachteilen, die in der Literatur vermerkt sind, befinden sich Auslaugen des Metalls und geringe Reaktionsgeschwindigkeiten. Außerdem sind die Systeme des Stands der Technik oft der genauen Steuerung der Ligandenkoordinationseigenschaften, z. B. Elektronik und sterische Größe, nicht leicht zugänglich. Was benötigt wird, ist ein geträgertes Bis(phosphor)-Ligandensystem, das die Probleme und Unzulänglichkeiten, die dem Stand der Technik in Bezug auf Hydroformylierung eigen sind, bewältigt. Andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann bei Bezugnahme auf die ausführliche Beschreibung offensichtlich, welche nachstehend folgt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt die Hydroformylierung von Olefinen unter Verwendung geträgerter Di-ole und chelatbildender Bis(phosphor)-Liganden, kovalent an einen Träger gebunden, bereit. Vorzugsweise ist der Träger ein unlösliches Polymer, wie beispielsweise ein vernetztes Polystyrolharz oder ein anderes organisches Polymerharz.

[0009] Der geträgerte Bis(phosphor)-Ligand hat die Struktur (2):



wobei:

Q ein organisches Fragment ist, welches eine OPX₂-Einheit an den Träger (Sup) bindet; und
X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist.

[0010] Vorzugsweise ist X Aryloxid oder Aryl.

[0011] Die geträgerte Katalysatorzusammensetzung hat die Struktur (3):



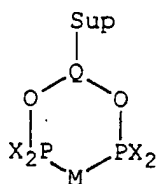
wobei:

Q ein organisches Fragment ist, welches eine OPX₂-Einheit an den Träger (Sup) bindet;
X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist; und
M Rhodium ist.

[0012] X ist vorzugsweise Aryloxid oder Aryl.

[0013] Insbesondere stellt die Erfindung ein Hydroformylierungsverfahren bereit, umfassend die Umsetzung einer acyclischen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit CO und H₂ in Anwesenheit einer geträgerten

Katalysatorzusammensetzung entsprechend Formel (3):



(3)

wobei:

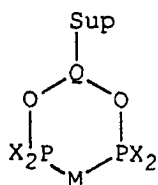
Q ein organisches Fragment ist, welches eine OPX₂-Einheit an den Träger (Sup) bindet;

X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist; und

M Rhodium ist,

und wobei das Verhältnis von acyclischer monoethylenisch ungesättigter Verbindung zu Rhodium zwischen 1 bis 100000 ist.

[0014] Die Erfindung stellt weiterhin die Hydroformylierung von aromatischen Olefinen bereit, umfassend die Umsetzung einer acyclischen aromatischen Olefinverbindung mit CO und H₂ in Anwesenheit einer geträgerten Katalysatorzusammensetzung entsprechend Formel (3):



(3)

wobei:

Q ein organisches Fragment ist, welches eine OPX₂-Einheit an den Träger (Sup) bindet;

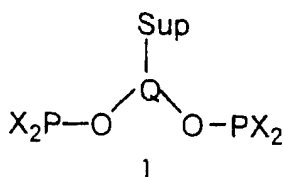
X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist; und

M Rhodium ist,

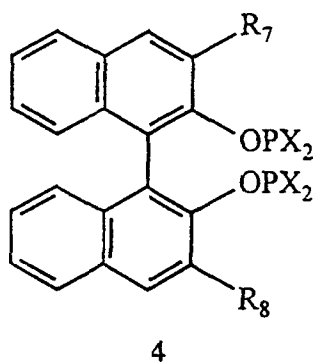
und wobei das Verhältnis von acyclischer monoethylenisch ungesättigter Verbindung zu Rhodium zwischen 1 bis 100000 ist.

[0015] Dieses Verfahren kann in entweder der flüssigen oder der dampfförmigen Phase durchgeführt werden.

[0016] Ebenfalls offenbart wird ein Verfahren für die Herstellung eines geträgerten Rhodiumbisphosphit-Hydroformylierungskatalysators, umfassend Umsetzen von CO und H₂ mit einer Rhodiumverbindung in Anwesenheit eines geträgerten Bis(phosphor)-Liganden der Formel 1



in welcher Q ein organisches Fragment ist, welches die zwei Phosphoreinheiten an den Träger bindet, und X Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist, oder alternativ, wobei die PX₂-Einheit einen Ring bildet und X₂ ein Di(alkoxy), Di(aryloxy), Di(alkyl) oder Di(aryl) ist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der geträgerte Ligand der Formel (1) weiterhin entsprechend Formel (4)



charakterisiert, wobei:

der Linker Q eine brückenbildende 2,2'-Dihydroxyl-1,1'-binaphthalin-Gruppe ist;
 die Substituenten R_7 und R_8 in den 3,3'-Positionen der brückenbildenden Binaphthalin-Gruppe aus einer Alkylgruppe, enthaltend 2 bis 10 Kohlenstoffatome, einer Arylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Aryloxygruppe, einer Carboalkoxygruppe, einer Carboaryloxygruppe, einer Nitrilgruppe, einer Triarylsilylgruppe oder Trialkylsilylgruppe ausgewählt sind;
 mindestens eine der Gruppen R_7 und R_8 kovalent an einen Träger (Sup) gebunden ist;
 X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist oder alternativ die PX_2 -Einheit einen Ring bildet und X_2 ein Di(alkoxy), Di(aryloxy), Di(alkyl) oder Di(aryl) ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0017] Ein hauptsächliches Ziel dieser Erfindung ist es, eine verbesserte Hydroformylierungsreaktion unter Verwendung der kovalent an einen unlöslichen Träger gebundenen Katalysatoren bereitzustellen, die in WO-A-99/06146 beschrieben sind. Die Vorteile dieses Verfahrens sind:

- Diese Katalysatoren sind unlöslich und nicht flüchtig, was leichte Trennung von dem Reaktionsmedium durch Filtration oder andere Mittel oder die Verwendung in Festbett-Durchflußreaktoren, wobei entweder Flüssigkeits- oder Gasphasenträgerströme verwendet werden, erlaubt.
- Die chelatbildende Anordnung von Donoratomen ergibt Katalysatoren mit kommerziell praktischer Aktivität und Selektivität. Insbesondere basieren die hier beschriebenen Chelate auf Bisphosphitliganden, von denen bekannt ist, daß lösliche Derivate Katalysatoren mit gegenüber Monophosphitliganden signifikant verbesserten Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten ergeben.
- Die chelatbildende Anordnung von Donoratomen führt zu einer viel stärkeren Ligand-Metall-Wechselwirkung und minimiert so in großem Maße das Potential für Auslaugen des Metalls.
- Es ist möglich, methodisch den Abstand zwischen den chelatbildenden Atomen, die sterische Umgebung dieser Atome und die elektronischen Eigenschaften der Donoratome zu ändern, wodurch genaue Steuerung der Ligandenkoordinationseigenschaften geboten wird; diese erlaubt ihrerseits eine bedeutsame Gelegenheit, die Leistung des Katalysators zu optimieren.
- Die chemische Umgebung in der unmittelbaren Nachbarschaft des katalytisch aktiven Zentrums ist überall in der festen Trägermatrix gleichmäßig. Der Katalysator wirkt deshalb im Gegensatz zu einem Ensemble verschiedener Katalysatoren als „single-Site“-Typ von Katalysator.

[0018] Die hier beschriebenen geträgerten Bis(phosphor)-Liganden erzeugen im allgemeinen den Katalysator, wenn sie mit einem katalytisch aktiven Metall vereinigt werden. Der resultierende geträgerte Katalysator erzeugt eine von dem Reaktionsmedium, den reagierenden Substraten und den Produkten getrennte Phase. Das Reaktionsmedium kann aus einem flüssigen Lösungsmittel, das die interessierende katalytische Reaktion nicht stört, bestehen, oder es kann gasförmig, z. B. ein inertes Trägergas und gasförmige Reaktanten und Produkte, sein.

BESCHREIBUNG DES TRÄGERS

[0019] In dem Zusammenhang mit dieser Erfindung kann eigentlich jedes feste Material verwendet werden, so lange es die folgenden Kriterien erfüllt:

- Das Material ist in organischen, wässrigen oder anorganischen Lösungsmitteln unlöslich. Organische Polymerträger sind in dieser Hinsicht akzeptabel, aber sie müssen im allgemeinen vernetzt sein. Anorganische Träger, wie beispielsweise Metalloxide (Siliciumdioxide usw.), sind im allgemeinen in diesen Lösungsmitteln unlöslich und können ebenfalls als Träger verwendet werden.
- Der Träger enthält reaktive Zentren, welche für die kovalente Anbindung organischer Fragmente verwenden

det werden können, die eine Diolgruppe (wie nachstehend beschrieben) oder eine geschützte Diolgruppe enthalten.

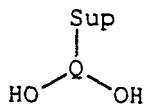
- Die reaktiven Zentren sind isoliert, um zusätzliche Vernetzung während weiterer chemischer Umwandlungen zu verhindern.
- Die reaktiven Zentren werden dem Reaktionsmedium ausgesetzt. Mit einem Polymerharzträger wird dies durch die Verwendung von Harzen erreicht, die in einem Reaktionslösungsmittel quellen, oder das hinreichend porös ist, um den Transport des Reaktionsmediums durch die Polymermatrix zu erlauben.

[0020] Der Begriff „fester Träger“ oder „Träger“ (Sup) bezeichnet ein Material mit einer starren oder halbstarren Oberfläche, die Funktionalität enthält oder derivatisiert werden kann, um sie zu enthalten, die eine Verbindung kovalent an die Oberfläche davon binden kann. Derartige Materialien sind auf dem Fachgebiet bekannt und schließen, um Beispiele zu geben, Polystyrolträger, Polyacrylamidträger, Polyethylenglycolträger, Metalloxide wie beispielsweise Siliciumdioxid und dergleichen ein. Derartige Träger haben vorzugsweise die Form kleiner Kügelchen, Pellets, Scheiben oder andere herkömmliche Formen, obgleich andere Formen verwendet werden können.

[0021] Die in dieser Anmeldung beschriebenen Träger sind funktionalisierte Poly(styrol)harze. Zu anderen geeigneten Polymeren gehören Polyolefine, Polyacrylate, Polymethacrylate und Copolymere davon, die den vorstehend beschriebenen allgemeinen Kriterien genügen. Speziell sind Poly(styrol)harze verwendet worden, die für Synthese in der festen Phase gewöhnlich verwendet werden. Diese besonderen Harze sind mit 1 bis 10 Gew.-% Divinylbenzol vernetzt. Die Styroleinheiten sind in der para- oder meta-Position substituiert. Nur ein Teil der Styroleinheiten ist substituiert, was typischerweise zu Beladungen mit funktionellen Gruppen von ungefähr 0,2 bis 2,0 mmol pro Gramm Harz führt, obgleich dieser Wert höher oder niedriger sein kann.

BESCHREIBUNG UND HERSTELLUNG VON GETRÄGERTEN DIOLEN

[0022] Die Ziele dieser Erfindung werden durch Herstellung eines chelatbildenden Liganden erreicht, der kovalent an einen unlöslichen Träger (Sup), vorzugsweise ein Polymerträger (Pol), gebunden ist. Der erste Schritt dieser Verfahrensweise beinhaltet die Herstellung einer Diolgruppe, die kovalent an einen unlöslichen Träger gebunden ist, wie beispielhaft durch die folgende Struktur dargestellt wird:



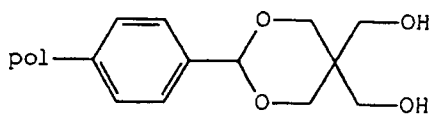
(1)

wobei Sup den unlöslichen Träger darstellt. Wie hier verwendet bedeutet Q ein organisches Fragment, das die Dioleinheit an den Träger bindet. Zum Beispiel kann Q aus 2 bis 50 Kohlenstoffatomen zusätzlich zu Heteroatomen, wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff und dergleichen, bestehen. Q kann außerdem funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Ether, Acetal, Ketal, Ester, Amid, Amin, Imin usw. und Kombinationen davon, enthalten. Q kann auch gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen enthalten. Q kann symmetrisch sein oder nicht.

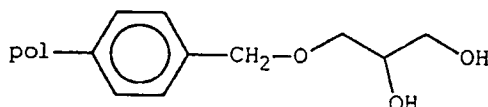
[0023] Die Anzahl von Atomen, die in Q vorhanden sind und die verwendet werden, um die zwei OH-Einheiten des Diols zu trennen, ist im allgemeinen auf zwischen 2 und 10 begrenzt, obgleich eine beliebige Anzahl und Anordnung, die letzten Endes die Bildung eines Chelatrings erlaubt, akzeptabel ist. Eine bevorzugte Anzahl sind 2 bis 5 Atome. Diese Atome können Kohlenstoff oder Heteroatome, wie beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff, sein. Die Atome können weiterhin eine kettenförmige oder cyclische Struktur umfassen, die letztere von diesen kann gesättigt oder ungesättigt, z. B. aromatisch, sein.

[0024] Die Herstellung von Materialien der Formel 1 folgt Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind. Die Verfahrensweise kann einen Reaktionsschritt oder mehrfache Reaktionsschritte beinhalten. Bevorzugte Verfahren sind diejenigen, die mit hoher Ausbeute, hoher Selektivität verlaufen, billig sind und einfach durchzuführen sind. Zum Beispiel beschreibt Can. J. Chem. 1973, 51, 3756, die Synthese des Materials der Formel SD6. Die Synthese erfolgt in zwei Reaktionsschritten aus billigen Materialien und in hoher Ausbeute. Über andere Materialien, die in dieser Erfindung beschrieben werden, ist bisher in der Literatur nicht berichtet worden, aber sie folgen Reaktionsschritten, die für lösliche, nicht-Polymer-geträgerte Analoge bekannt sind. Zum Beispiel ergibt die Reaktion des Polymer-geträgerten Benzaldehyds Pol-CHO, hergestellt nach dem Verfahren, beschrieben in J. Polym. Sci. 1975, 13, 1951, und J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1965, 3, 505, mit Pentaerythrit das Polymer-geträgerte Diol SD1. Die analoge Reaktion von löslichem, nicht-Polymer-geträgertem Benzaldehyd mit Pentaerythrit ist in Org. Syn., Bd. 38, 65 beschrieben. Alternativ führt die Reaktion von Polymer-geträ-

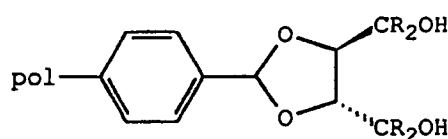
gertem Aldehyd Pol-CHO mit Diethyltartrat, gefolgt von Reduktion, zu der Klasse der Polymer-geträgerten Di-ole SD2, 3, 4. SD3 ist in J. Org. Chem., 1997, 62, 3126, beschrieben. Die analogen Reaktionen der löslichen, nicht-Polymer-geträgerten Verbindungen sind in Helv. Chim. Acta 1983, 66, 2308 und in J. Org. Chem., 1993, 58, 6182, beschrieben. Geträgerte Alkylen-verbrückte Bisarylalkohole können nach Verfahren hergestellt werden, die in J. Chem. Soc., Perkin 1, 1980, 1978–1985; Indian J. Chem., 1995, 34B, 6–11 und Chem. Ber., 1985, 118, 3588–3619 gefunden werden. Andere Beispiele können durch bekannte organische Umwandlungen hergestellt werden und typische Strukturen werden nachstehend gezeigt.



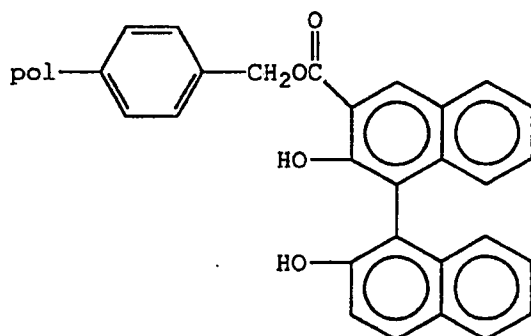
SD1



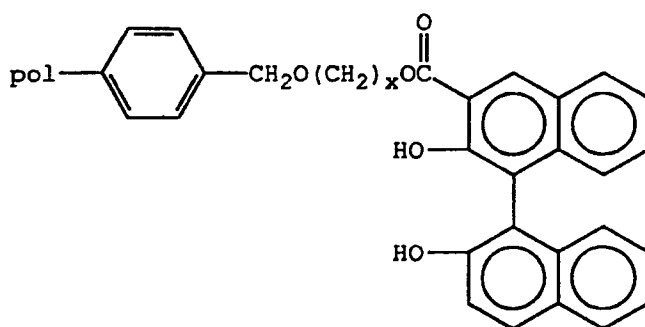
SD6



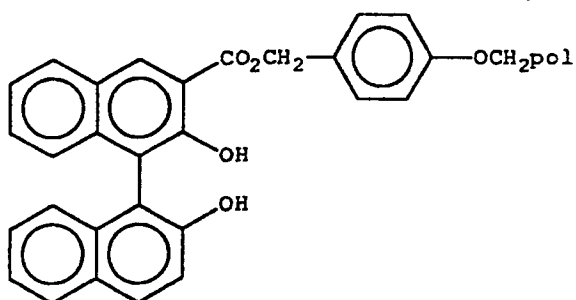
SD2, 3, 4



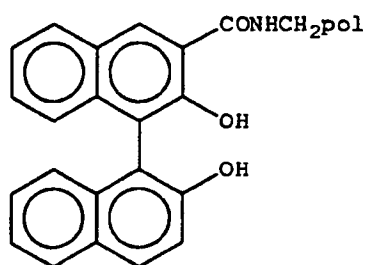
SD5, 12



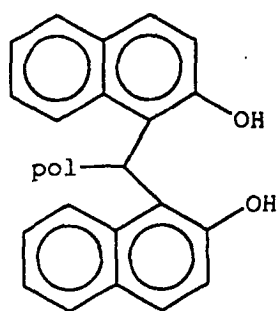
SD7, 8, 9



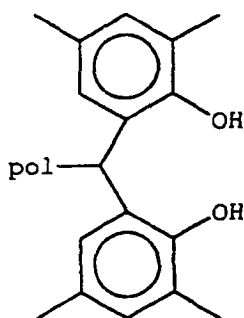
SD11



SD10



SD13

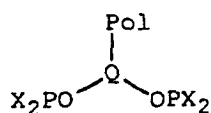


SD14

BESCHREIBUNG UND HERSTELLUNG VON POLYMER-GETRÄGERTEN BIS(PHOSPHOR)-LIGANDEN

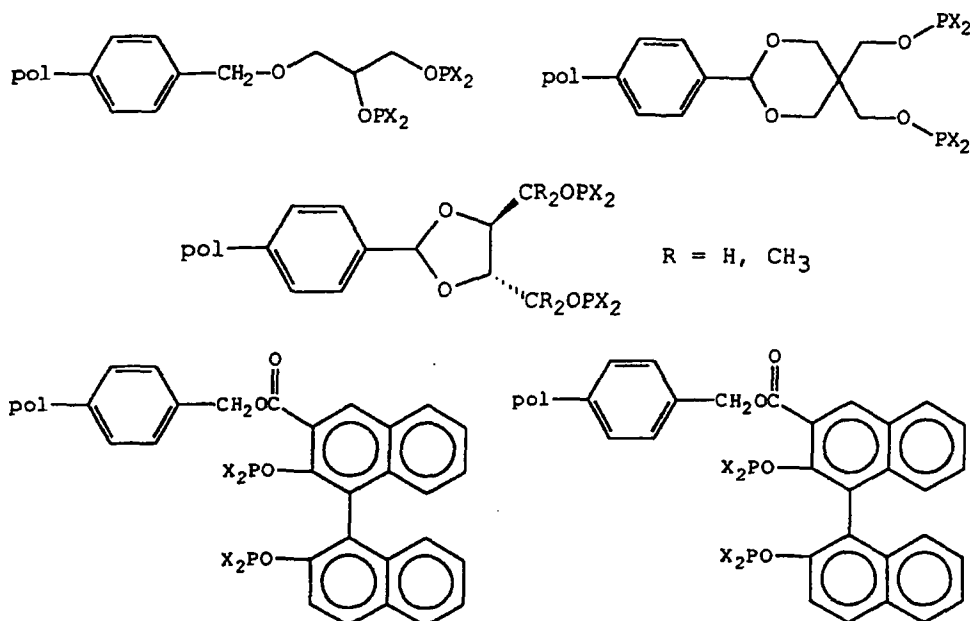
[0025] Die Polymer-geträgerten Bis(phosphor)-Liganden können nach einer Vielfalt von auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren hergestellt werden, siehe zum Beispiel die Beschreibungen in WO 93,03839, US-Patentschrift 4769498 und US-Patentschrift 4668651. Im allgemeinen beinhaltet die Umwandlung die Umsetzung eines Phosphorhalogenids, typischerweise Chlorid, aber nicht begrenzt darauf, mit dem Diol, wobei P-O-Bindungen erzeugt werden. Das Phosphorhalogenid kann eine beliebige Verbindung des Typs PY_nX_{3-n} sein, wo Y = Halogenid, X = Alkoxid, Aryloxid, Alkyl, Aryl, und n = 3, 2 oder 1. Die für die vorliegende Erfindung nützlichsten Phosphorhalogenide sind diejenigen, wo Y = Cl; X = Alkoxid, Aryloxid, Alkyl oder Aryl; und n = 1. Die Gruppe X kann von 1 bis 50 Kohlenstoffatome enthalten. Sie kann gegebenenfalls auch Heteroatome, wie beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Halogen und dergleichen, und auch funktionelle Gruppen, wie beispielsweise Ether, Alkohole, Ester, Amide ebenso wie andere, enthalten. Die Gruppen X können unter Bildung einer cyclischen Struktur verbunden sein oder nicht. Die PX_2 -Einheit kann einen Ring bilden und X_2 kann ein Di(alkoxid), Di(aryloxid), Di(alkyl) oder Di(aryl) sein. Viele Dialkylchlorphosphine und Diarylchlorphosphine sind im Handel erhältlich oder können nach Verfahren hergestellt werden, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, zum Beispiel J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 9869. Phosphorochloridite können nach einer Vielfalt von Verfahren hergestellt werden, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, siehe zum Beispiel Beschreibungen in Polymer 1992, 33, 161; Inorg. Syn. 1966, 8, 68; US-Patentschrift 5210260; Z. Anorg. Allg. Chem. 1986, 535, 221. Zum Beispiel ergibt die Umsetzung von 2,2'-Biphenyl mit Phosphortrichlorid 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit.

[0026] Die Umsetzung dieser Chlorphosphor-Reagenzien mit einem Material der Formel 1 in Anwesenheit einer Base ergibt einen Polymer-geträgerten Bis(phosphor)-Liganden, der durch die gezeigte Struktur beispielhaft dargestellt wird:



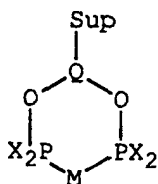
(2)

wo X und Q wie vorstehend definiert sind. Andere Beispiele können durch ähnliche Umwandlungen hergestellt werden, und typische Strukturen werden nachstehend ebenfalls gezeigt.



BESCHREIBUNG UND HERSTELLUNG VON POLYMER-GETRÄGERTEN ÜBERGANGSMETALLKATALYSATOREN

[0027] Die Übergangsmetallkatalysatoren, die ein Gegenstand dieser Erfindung sind, werden durch nachstehend angegebene Formel definiert:



(3)

wobei Q und X wie vorstehend definiert sind. M ist ein Übergangsmetall, das imstande ist, katalytische Umwandlungen auszuführen. M kann außerdem labile Liganden enthalten, welche entweder während der katalytischen Reaktion ersetzt werden oder aktiv an der katalytischen Umwandlung teilnehmen. Jedes der Übergangsmetalle kann in dieser Hinsicht in Betracht gezogen werden. Die bevorzugten Metalle sind diejenigen, die die Gruppen 8, 9 und 10 des Periodensystems umfassen. Die bevorzugten Metalle für die Hydroformylierung sind Rhodium, Cobalt, Iridium, Palladium und Platin, wobei Rhodium am meisten bevorzugt wird.

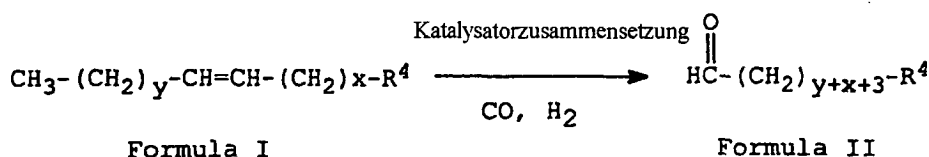
[0028] Die nullwertigen Rhodiumverbindungen, die für Hydroformylierung geeignet sind, können entsprechend den Techniken, die auf dem Fachgebiet bekannt sind, wie zum Beispiel beschrieben in WO 95 30680; US-Patentschrift 3907847 und J. Amer. Chem. Soc., 115, 2066, 1993, hergestellt oder erzeugt werden. Nullwertige Rhodiumverbindungen, die Liganden enthalten, die durch die Organophosphorliganden ersetzt werden können, sind ein bevorzugter Ausgangsstoff für nullwertiges Rhodium. Beispiele für derartige bevorzugte nullwertige Rhodiumverbindungen sind $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{Acetylacetonat})$ und $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOHCO-t-C}_4\text{H}_9)$, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ und $\text{Rh}(\text{2-Ethylhexanoat})$. Rhodium, das auf Kohlenstoff geträgert ist, kann in dieser Hinsicht ebenfalls verwendet werden.

BESCHREIBUNG VON KATALYTISCHEN VERFAHREN – HYDROFORMYLIERUNG VON MONOOLEFINISCHEN VERBINDUNGEN

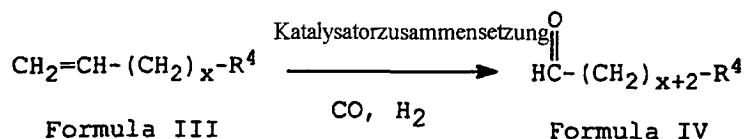
[0029] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Hydroformylierung bereit, umfassend Umsetzen einer acyclischen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit einem Ausgangsstoff von CO und H₂ in Anwesenheit einer Katalysatorzusammensetzung, erzeugt durch die geträgerten Rhodiumkatalysatoren, die vorstehend beschrieben und durch Formel 3 veranschaulicht sind.

[0030] Typische ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die in dem Verfahren dieser Erfindung verwendbar sind, werden in den Formeln I, III oder V gezeigt, und die hergestellten entsprechenden Verbindungen mit endständigem Aldehyd werden durch die Formeln II, IV bzw. VI veranschaulicht, wobei gleichartige Bezugsbuch-

staben die gleiche Bedeutung haben.



oder



wobei

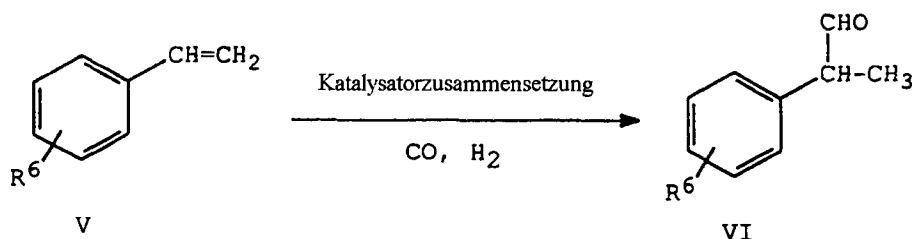
R^4 H, CN, CO_2R^5 oder Perfluoralkyl ist;

y eine ganze Zahl von 0 bis 12 ist;

x eine ganze Zahl von 0 bis 12 ist, wenn R^4 H, CO_2R^5 oder Perfluoralkyl ist;

x eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist, wenn R^4 CN ist; und

R^5 Alkyl ist.



[0031] R^6 ist ein Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl oder eine kondensierte aromatische Gruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen; R^6 kann weiterhin verzweigt oder linear sein; R^6 kann auch Heteroatome, wie beispielsweise O, N und F, enthalten.

[0032] Die nichtkonjugierten acyclischen, aliphatischen, monoolefinisch ungesättigten Ausgangsmaterialien, die in dieser Erfindung verwendbar sind, schließen ungesättigte organische Verbindungen ein, die von 2 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome enthalten. Die Monoolefine Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Methyl-3-pentenoat, Methyl-4-pentenoat, 3-Pentennitril und 4-Pentennitril werden besonders bevorzugt. Praktischerweise können, wenn die nichtkonjugierten acyclischen aliphatischen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen gemäß dieser Erfindung verwendet werden, bis zu etwa 10 Gew.-% der monoethylenisch ungesättigten Verbindung in der Form eines konjugierten Isomers vorhanden sein, welches selbst Hydroformylierung durchmachen kann. Wie hier verwendet, soll der Begriff „Pentennitril“ mit „Cyanobuten“ identisch sein. Zu geeigneten ungesättigten Verbindungen gehören unsubstituierte Kohlenwasserstoffe ebenso wie Kohlenwasserstoffe, die mit Gruppen substituiert sind, die den Katalysator nicht angreifen, wie beispielsweise Cyano. Zu diesen ungesättigten Verbindungen gehören monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die von 2 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-2, Hexen-2 usw.; nichtkonjugierte diethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Allen; und substituierte Verbindungen wie beispielsweise 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, Methylpent-3-enoat; und ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit Perfluoralkylsubstituenten, wie zum Beispiel $\text{C}_z\text{F}_{2z+1}$, wo z eine ganze Zahl von bis zu 20 ist. Die monoethylenisch ungesättigten Verbindungen können auch zu einer Estergruppe konjugiert sein wie beispielsweise Methylpent-2-enoat.

[0033] Bevorzugt werden nichtkonjugierte lineare Alkene, nichtkonjugierte lineare Alkennitrile, nichtkonjugierte lineare Alkenoate, lineare Alk-2-enoate und Perfluoralkylethylene. Zu den am meisten bevorzugten Substraten gehören 3- und 4-Pentennitril, Alkyl-2-, -3- und -4-pentenoate und $\text{C}_z\text{F}_{2z+1}\text{CH}=\text{CH}_2$ (wo z 1 bis 12 ist).

[0034] Die bevorzugten Produkte sind endständige Alkanaldehyde, lineare Dialdehydalkylene, lineare aliphatische Aldehydester und 3-(Perfluoralkyl)propionaldehyd. Die am meisten bevorzugten Produkte sind n-Butyraldehyd, Methyl-5-formylvalerat, 2-Phenylpropionaldehyd und 5-Cyanovaleraldehyd.

[0035] Die Reaktionsbedingungen des Hydroformylierungsverfahrens gemäß dieser Erfindung sind im allgemeinen die gleichen, wie sie in einem herkömmlichen Verfahren, beschrieben zum Beispiel in der US-Patentschrift 4769498, welche hier durch Bezugnahme einbezogen ist, verwendet werden, und sind von der speziellen ethylenisch ungesättigten organischen Ausgangsverbindung abhängig. Zum Beispiel kann die Temperatur von Raumtemperatur bis 200°C, vorzugsweise von 50–120°C, sein. Der Druck kann von atmosphärischem Druck bis 20 MPa, vorzugsweise von 0,15 bis 10 MPa und stärker bevorzugt von 0,2 bis 1 MPa variieren. Der Druck ist in der Regel gleich dem vereinigten Partialdruck von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Zusätzliche inerte Gase können jedoch vorhanden sein. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid liegt im allgemeinen zwischen 10 zu 1 und 1 zu 10, vorzugsweise zwischen 6 zu 1 und 1 zu 2.

[0036] Die Menge der Rhodiumverbindung ist nicht speziell begrenzt, aber wird gegebenenfalls so ausgewählt, daß günstige Ergebnisse im Hinblick auf Katalysatoraktivität und -ökonomie erhalten werden können. Im allgemeinen liegt die Konzentration von Rhodium in dem Reaktionsmedium zwischen 10 und 10000 ppm und stärker bevorzugt zwischen 50–500 ppm, berechnet als das freie Metall.

[0037] Das Molverhältnis von mehrzähnigem Phosphorliganden zu Rhodium ist nicht speziell begrenzt, wird aber gegebenenfalls so ausgewählt, daß günstige Ergebnisse im Hinblick auf Katalysatoraktivität und Aldehydselektivität erhalten werden können. Dieses Verhältnis beträgt im allgemeinen von etwa 0,5 bis 100 und vorzugsweise von 1 bis 10 (Mole von Ligand zu Molen von Metall).

[0038] Die Wahl des Lösungsmittels ist nicht kritisch, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittel nicht nachteilig für Katalysator, Reaktant und Produkt ist. Das Lösungsmittel kann ein Gemisch von Reaktanten, wie beispielsweise die ungesättigte Ausgangsverbindung, das Aldehydprodukt und/oder die Nebenprodukte, sein. Zu geeigneten Lösungsmitteln gehören gesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Kerosin, Mineralöl oder Cyclohexan, Ether, wie beispielsweise Diphenylether, Tetrahydrofuran oder ein Polyglycol, Ketone, wie beispielsweise Methylethylketon und Cyclohexanon, Nitrile wie beispielsweise Methylglutaronitril und Benzonitril, Aromaten wie beispielsweise Toluol, Benzol und Xylol, Ester wie beispielsweise Methylvalerat und Caprolacton, Dimethylformamid und Sulfone wie beispielsweise Tetramethylensulfon. Die Reaktion kann auch mit Reaktanten und Produkten in der Gasphase durchgeführt werden.

[0039] Vorzugsweise wird, wenn ein flüssiges Reaktionsmedium verwendet wird, das Reaktionsgemisch bewegt, wie beispielsweise durch Rühren oder Schütteln.

[0040] Für die Hydroformylierung in der Dampfphase ist der bevorzugte Temperaturbereich von etwa 50°C bis etwa 180°C, am meisten bevorzugt von 80°C bis 130°C. Die Temperatur muß so ausgewählt werden, um alle Reaktanten und Produkte in der Dampfphase zu halten, aber niedrig genug sein, um eine Verschlechterung des Katalysators zu verhindern. Die spezielle bevorzugte Temperatur hängt etwas von dem Katalysator, der verwendet wird, der olefinischen Verbindung, die umgesetzt wird, und der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit ab. Der Arbeitsdruck ist nicht besonders kritisch und kann geeigneterweise von etwa 101,3 bis 1013 kPa betragen. Die Kombination von Druck und Temperatur muß so gewählt werden, daß alle Reaktanten und Produkte in der Dampfphase bleiben.

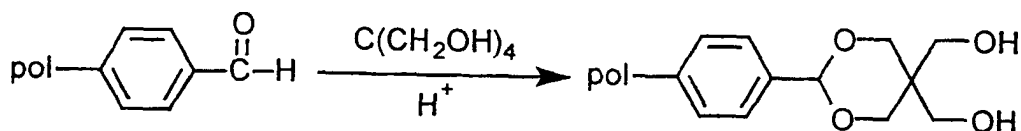
[0041] Die geträgerten Rhodiumkatalysatoren der Formel 3 werden typischerweise in Rohrreaktoren eingefüllt, und eine gasförmige olefinische Verbindung, z. B. Propylen, CO und H₂ werden kontinuierlich über die festen Katalysatoren bei Temperaturen geleitet, die hinreichend hoch sind, um die Ausgangsmaterialien ebenso wie die Reaktionsprodukte in der Dampfphase zu halten.

[0042] Kohlenmonoxid, H₂ und/oder die olefinischen Ausgangsmaterialien können als reiner Dampf oder als vorerhitzte Lösung in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Acetonitril oder Toluol, unter atmosphärischem Druck bei Verwendung von Stickstoff oder einem anderen inerten Gas als Träger zugeführt werden. Stickstoff wird wegen seiner niedrigen Kosten bevorzugt. Die Reaktionsprodukte sind bei Raumtemperatur flüssig und werden geeigneterweise durch Abkühlen gewonnen.

BEISPIELE

[0043] Die folgenden nicht begrenzenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung weiterhin. Alle Prozentsätze sind, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht bezogen.

BEISPIEL 1



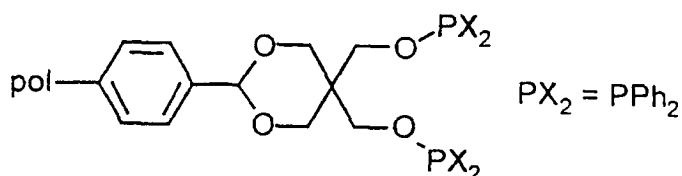
Geträgertes Diol SD1

[0044] 10,2 g Pentaerythrit wurden in der minimalen Menge von Dimethylsulfoxid gelöst, und dann wurde Toluol hinzugegeben, bis die Lösung leicht trübe wurde. 18,9 g des Polymer-geträgerten Benzaldehydharzes (hergestellt durch Oxidation von Merrifield-Harz, im Handel erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, oder Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, England) und einige Kristalle von p-Toluolsulfonsäure wurden dann hinzugegeben. Die Suspension wurde zum Rückfluß gebracht, und das Kondensat wurde durch ein Bett von Molekularsieben in einem Soxhlet-Extraktor geleitet, bevor es in den Reaktionskolben zurückgeführt wurde. Nach 12 h wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Harz wurde durch Filtration isoliert. Nach dem Waschen mit warmem 0,5%igen aq. NaHCO_3 , MeOH und dann Hexan wurde das Harz unter Vakuum getrocknet.

IR: O-H bei 3400 cm^{-1} ; vollständiger Verlust von C=O bei 1701 cm^{-1} .

MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 102,7 (Acetalkohlenstoff); 70,7 (Ring- OCH_2); 65,3, 63,7 (axiales, äquatoriales CH_2OH); 39,6 (quaternärer Kohlenstoff), zusätzlich zu Polymergrundgerüst- und Ringresonanzen.

BEISPIEL 2



$\text{PX}_2 = \text{PPh}_2$

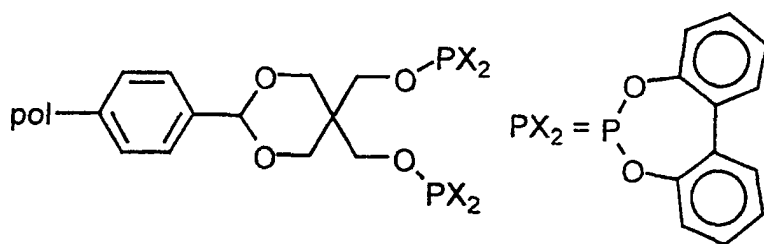
Geträgerter Ligand SL1

[0045] 1,0 g Harz-geträgertes Diol SD1 wurden in 15 ml Pyridin suspendiert. 0,7 g PPh_2Cl wurden tropfenweise unter Rühren hinzugegeben. Nach 2,5 Tagen wurde das Harz abfiltriert, mit $5 \times 10\text{ ml}$ Pentan gewaschen und dann unter Vakuum getrocknet.

MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 102,7 (Acetalkohlenstoff); 70,3 (Ring- OCH_2); 70,0, 68,3 (axiales, äquatoriales CH_2OP) zusätzlich zu Polymergrundgerüst- und Ringresonanzen.

MAS $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 114, 116 ppm.

BEISPIEL 3

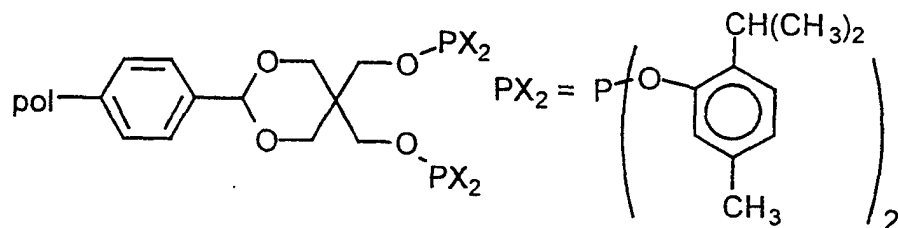


$\text{PX}_2 = \text{P}(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5))_2$

Geträgerter Ligand SL2

[0046] In einer Weise ähnlich Beispiel 2 wurden 2,0 g SD1 in 15 ml Pyridin suspendiert, 4,4 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit (50 gew.-%ige Lösung in Toluol) wurden tropfenweise hinzugegeben. Die resultierende Aufschlämmung wurde über Nacht gerührt. Das Harz wurde abfiltriert, mit $2 \times 15\text{ ml}$ 50/50% CH_2Cl_2 /Pentan, dann $3 \times 15\text{ ml}$ Pentan gewaschen und dann unter Vakuum getrocknet.

BEISPIEL 4



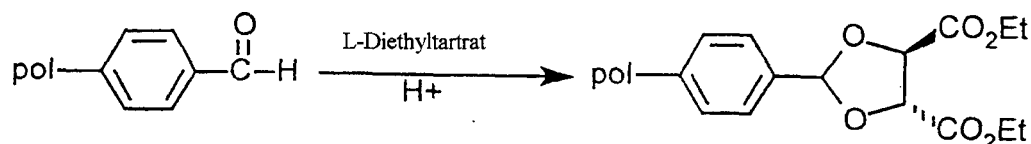
Geträgerter Ligand SL3-1

[0047] In einer Weise ähnlich Beispiel 2 wurden 2,0 g SD1 in 15 ml Pyridin suspendiert, und 44 ml einer 0,2 M Lösung von Bis(2-isopropyl-5-methylphenyl)phosphorochloridit in Toluol wurden tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Rühren über Nacht wurde das Harz abfiltriert, mit 3×10 ml 50/50-Pyridin/Pentan, dann 2×10 ml Pentan gewaschen und schließlich unter Vakuum getrocknet.

[0048] Ein identisches Experiment wurde unter Verwendung eines mit 2% Divinylbenzol vernetzten Harzträgers durchgeführt, um den geträgerten Liganden SL3-2 zu ergeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): 134 ppm.

BEISPIEL 5

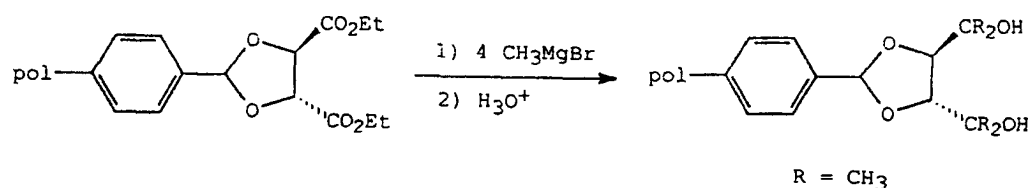


[0049] 8,0 g Polymer-geträgertes Benzaldehydharz (mit 1% Divinylbenzol vernetzt), 3,3 g Diethyltartrat und einige Kristalle von p-Toluolsulfonsäure wurden in 50 ml Toluol vereinigt. Das Gemisch wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die kondensierten Dämpfe durch ein Bett von Molekularsieben geleitet wurden, bevor sie in den Reaktionskolben zurückgeführt wurden. Das Harz wurde durch Filtration gesammelt, vor dem Vakuumtrocknen mit Aceton (4×15 ml), CH_2Cl_2 (4×15 ml), Hexan (2×15 ml) und CH_2Cl_2 gewaschen.

IR: $-\text{CO}_2\text{Et}$ bei 1730 cm^{-1} ; vollständiger Verlust von Aldehyd- $\text{C}=\text{O}$ bei 1701 cm^{-1} .

[0050] Ein identisches Experiment wurde unter Verwendung von zu 2% vernetztem Harz durchgeführt, wobei sich ein derivatisiertes Harz mit einem identischen Infrarotspektrum ergab.

BEISPIEL 6



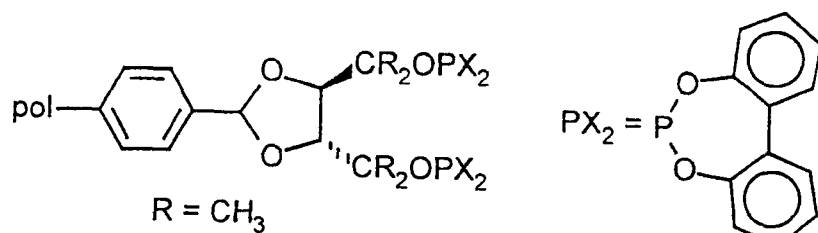
Geträgertes Diol CD2

[0051] 7,3 g Polymer-geträgerter Diester von Beispiel 5 wurden in 100 ml trockenem THF suspendiert und dann auf 0°C gekühlt. 11,4 ml einer 3,0 M Lösung von CH_3MgBr in Diethylether wurden tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dann auf 60°C erhitzt. Nach 3,5 h wurde das Gemisch auf 0°C gekühlt und dann mit wässriger HCl abgeschreckt. Das Produkt wurde durch Filtration gesammelt, mit H_2O (3×15 ml), Aceton (3×15 ml) und Diethylether (2×15 ml) gewaschen und schließlich vakuumgetrocknet.

IR: O-H bei 3400 cm^{-1} ; vollständiger Verlust der Esterbande bei 1730 cm^{-1} .

[0052] Ein identisches Experiment wurde unter Verwendung von zu 2% vernetztem Harz durchgeführt, wobei sich ein derivatisiertes Harz mit einem identischen Infrarotspektrum ergab.

BEISPIEL 7



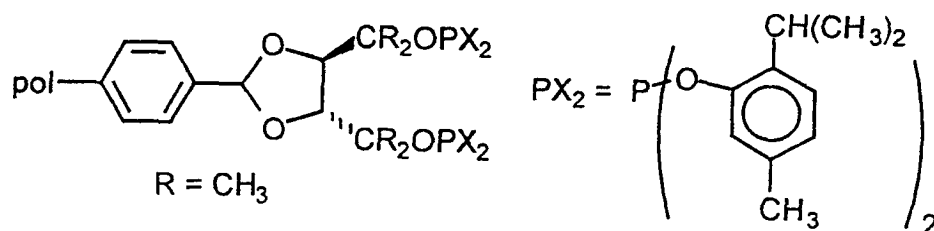
Geträgerter Ligand SL6

[0053] 5,374 g geträgertes Diol SD2 wurden in 50 ml Toluol und 15 ml Pyridin suspendiert. 8,04 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit (50 gew.-%ige Lösung in Toluol) wurden tropfenweise hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht auf 60°C erhitzt. Das Produkt wurde abfiltriert, vor dem Vakuumtrocknen mit Pyridin (2 × 15 ml), Diethylether (3 × 15 ml) und Hexan (15 ml) gewaschen.

IR: vollständiger Verlust von O-H bei 3400 cm^{-1} .

^{31}P -NMR (CDCl_3): 153 ppm.

BEISPIEL 8

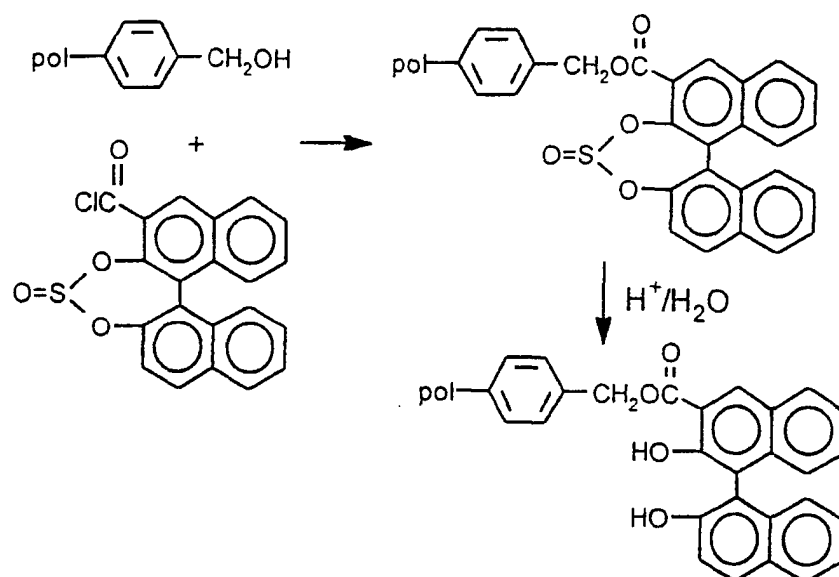


Geträgerter Ligand SL7

[0054] Harz-geträgertes Diol SD2 (5,0 g) wurde in einem Pyridin/Toluol-(3/1)-Gemisch suspendiert. 3,82 g Bis(2-isopropyl-5-methylphenyl)phosphorochloridit wurden dann tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach mehreren Stunden wurde das Harz abfiltriert und vor dem Vakuumtrocknen mit Pyridin (4 × 25 ml), Diethylether (2 × 25 ml) und Pentan (2 × 25 ml) gewaschen.

IR: vollständiger Verlust der O-H-Bande.

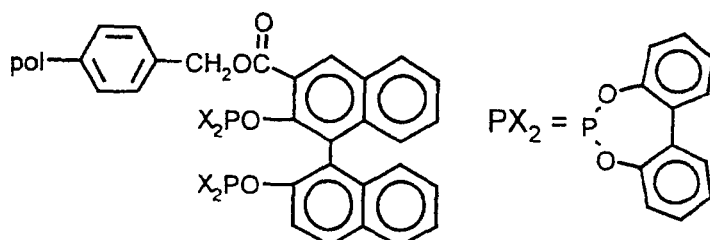
BEISPIEL 9



Geträgertes Diol SD5

[0055] 0,525 g des Harz-geträgerten Benzylalkohols wurden in 15 ml THF suspendiert und dann mit 0,236 g des angegebenen Sulfoxyl-geschützten Binaphtholsäurechlorids behandelt. Das Sulfoxyl-geschützte Binaphtholsäurechlorid wurde durch oxidative Kupplung von 2-Naphthol mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäure und nachfolgende Behandlung mit Thionylchlorid hergestellt. Diese Umwandlungen sind dem Fachmann bekannt. Das Gemisch wurde 1 Tag bei Raumtemperatur und dann einen Tag bei 45°C gerührt. Die Reaktion wurde mit H₂O/Methanol abgeschreckt, abfiltriert, und das Harz wurde vor dem Vakuumtrocknen mit Toluol, Aceton, Methanol, Wasser, Aceton und Hexan gewaschen. IR: O-H bei 3430 cm⁻¹, Ester-C=O bei 1729 cm⁻¹.

BEISPIEL 10

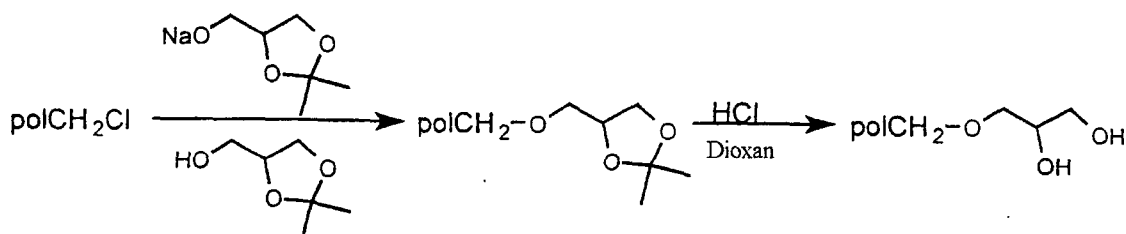


Geträgerter Ligand SL12

[0056] Das Harz-geträgerte Diol SD5 (1,80 g) wurde zusammen mit 1 ml Pyridin und 2,70 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit (50 gew.-%ige Lösung in Toluol) in 15 ml THF suspendiert. Das Gemisch wurde vor der Filtration über Nacht bei 50°C gerührt. Das Produkt wurde vor dem Vakuumtrocknen mit CH₂Cl₂ (3 × 5 ml), THF (3 × 5 ml), Toluol (3 × 5 ml) und Pentan (2 × 5 ml) gewaschen. IR zeigte fast vollständigen Verlust von O-H bei ca. 3400 cm⁻¹.

³¹P{¹H} MAS NMR (CDCl₃): breite Resonanzen bei δ 144,2 und 137,8, zusätzlich zu einer nicht identifizierten Komponente bei δ 12,8.

BEISPIEL 11



Geträgertes Diol SD6

[0057] Dieses geträgerte Diol wurde nach dem Literaturverfahren in, Can. J. Chem., 1973, 51, 3756, hergestellt. 18,8 g Merrifield-Harz wurden in 50 ml Solketal, enthaltend 4,70 g des Natriumsalzes von Solketal, suspendiert. Das Gemisch wurde über Nacht bei 80°C gerührt. Das Ketal-Zwischenprodukt wurde durch Filtration gesammelt und dann mit Wasser (3 × 20 ml), Aceton (3 × 20 ml) und Hexan (3 × 20 ml) gewaschen.

IR (KBr) C-O-C bei 1151, 1211, 1249 cm⁻¹.

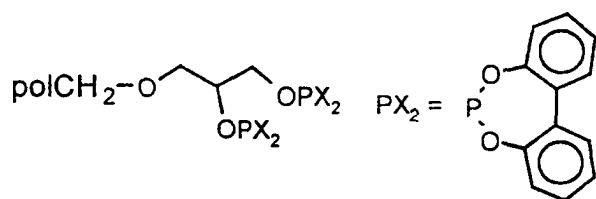
¹³C{¹H} MAS NMR (CDCl₃): δ 110,1, 75,5, 74,6, 71,6, 67,7.

[0058] Das geträgerte Ketal wurde durch Suspendierung in 200 ml Dioxan, das eine kleine Menge von 10%iger aq. HCl enthält, entschützt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung wurde durch Filtration und dann Waschen mit Wasser, Aceton und THF vor dem Vakuumtrocknen bewerkstelligt.

IR (KBr): Verlust von C-O-C bei 1156–1249 cm⁻¹; Erzeugung von O-H bei 3430 cm⁻¹.

¹³C{¹H} MAS NMR (CDCl₃): δ 74,2, 72,2, 71,6, 64,8, zusätzlich zu Polymerresonanzen.

BEISPIEL 12



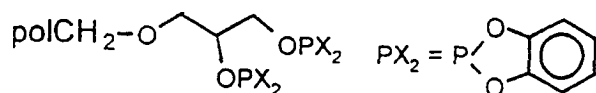
Geträgerter Ligand SL14

[0059] 1,185 g des geträgerten Diolharzes SD6 wurden in 15 ml THF suspendiert. 1,8 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit (50 gew.-%ige Lösung in Toluol) wurden tropfenweise hinzugegeben, nachfolgend 1,0 ml Pyridin. Das resultierende Gemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und dann mit aufeinander folgenden Portionen von CH_3CN , CH_2Cl_2 und Pentan gewaschen. Das Produkt wurde dann vakuumgetrocknet.

IR (KBr): Verschwinden von O-H bei 3430 cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS NMR (CDCl_3): δ 144,4, 138,3, zusätzlich Zu kleineren Komponenten zwischen δ 25–7.

BEISPIEL 13



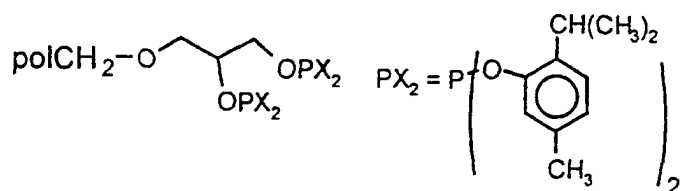
Geträgerter Ligand SL15

[0060] 1,40 g des Harz-geträgerten Diols SD6 wurden in 15 ml THF suspendiert und dann mit 0,75 g 1,2-Phenylenphosphorochloridit und 1 ml Pyridin behandelt. Das resultierende Gemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit CH_2Cl_2 , Toluol und Pentan gewaschen und dann unter Vakuum getrocknet.

IR (KBr): Verschwinden von O-H bei 3430 cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS NMR (CDCl_3): δ 144,2, 138,2.

BEISPIEL 14



Geträgerter Ligand SL16

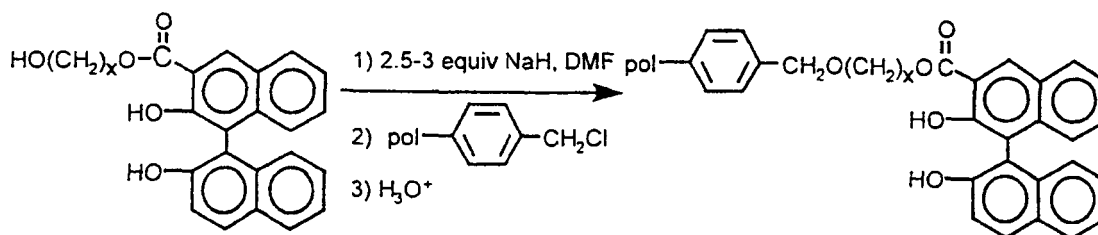
[0061] 1,40 g geträgertes Diolharz SD6 wurden in 15 ml THF suspendiert und dann mit 1,53 g Bis(2-isopropyl-5-methylphenyl)phosphorochloridit (als Toluollösung) und 1 ml Pyridin behandelt. Das Gemisch wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, vor dem Vakuumtrocknen mit CH_2Cl_2 , CH_3CN und Pentan gewaschen.

IR (KBr): Verschwinden von O-H bei 3430 cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS NMR (CDCl_3): δ 131,0, 128,6, zusätzlich zu mehreren kleineren Komponenten in den Bereichen δ 134–127 und δ 25–0.

Elementaranalyse: 81,44% C, 7,83% H, 3,09% P.

BEISPIEL 15



BEISPIEL 15-1, X = 3, GETRÄGERTES DIOL SD7

[0062] 2,33 g des angegebenen Binaphtholesters ($x = 3$) wurden in DMF gelöst. 0,39 g (2,7 Äquiv.) NaH wurden hinzugegeben, wobei sich Gasentwicklung und eine orange Lösung ergaben. Nach 20 min bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit 4,0 g Merrifield-Harz (4,8 mmol CH_2Cl) behandelt. Das Gemisch wurde über Nacht bei 98°C gerührt. Das resultierende Harz wurde durch Filtration isoliert und dann vor dem Trocknen unter Vakuum mit 95%igem EtOH, Aceton, THF, Toluol und Hexan gewaschen. IR (KBr, cm^{-1}): 3441 und 3223 (O-H), 1685 ($\text{C}=\text{O}$).

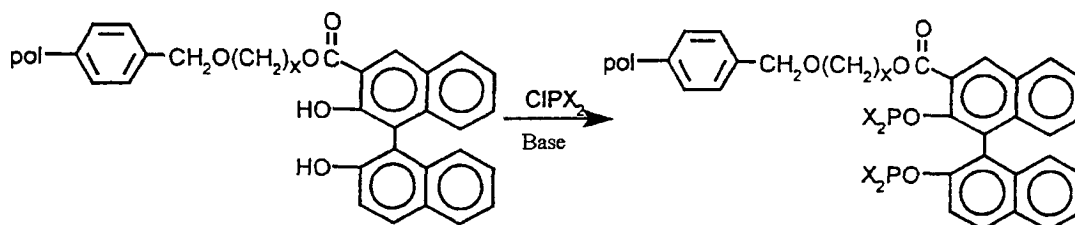
BEISPIEL 15-2, X = 4, GETRÄGERTES DIOL SD8

[0063] In einer ähnlichen Weise wurden 5,83 g des Binaphtholmonoesters ($x = 4$), 0,94 g NaH und 9,6 g Merrifield-Harz in 30 ml DMF umgesetzt. Nach dem Erhitzen auf 80°C über Nacht wurde das Harz nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren isoliert und gespült. IR (KBr, cm^{-1}): 3583, 3419 und 3223 (O-H), 1674 ($\text{C}=\text{O}$).

BEISPIEL 15-3, X = 2, GETRÄGERTES DIOL SD9

[0064] Dieses Harz wurde ähnlich aus 1,20 g des Binaphtholmonoesters ($x = 2$), 0,22 g NaH und 2,4 g Merrifield-Harz hergestellt und isoliert. IR (KBr, cm^{-1}): 3451, 1690 ($\text{C}=\text{O}$).

BEISPIEL 16



SL17-22

[0065] Das folgende ist ein allgemeines Beispiel für die Synthese dieser Klasse von geträgerten Bis(phosphit)-Liganden und Katalysatoren. Beispiele von geträgerten Liganden und Katalysatoren, die auf diesem generellen Weg hergestellt werden, sind in Tabelle 1 bereitgestellt.

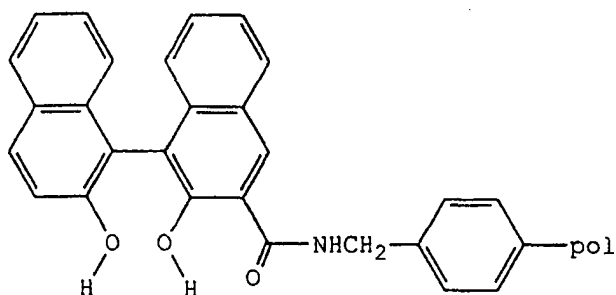
BEISPIEL 16-1, X = 4, $\text{X}_2 = 1,1'$ -BIPHENOXY

[0066] Das Binaphthol-geträgerte Harz SD8 von Beispiel 15-2 (2,0 g) wurde in 10 ml THF suspendiert; 3 ml Pyridin und 2,5 g einer 50 gew.-%igen Lösung von 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit in Toluol wurden dann hinzugegeben. Das gelbe Harz entfärbte sich sofort. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann durch Filtration und Waschen des Harzes mit Pyridin, THF und Pentan aufgearbeitet. Der leicht gelbe geträgerte Ligand SL17 wurde unter Vakuum getrocknet.

TABELLE 1

Beispiel	x	X ₂	Code des geträgerten Liganden
18-2	x = 3	1,1'-Biphenoxy	SL18
18-3	x = 3	1,2-Phenylendioxy	SL19
18-4	x = 4	1,2-Phenylendioxy	SL20

BEISPIEL 17

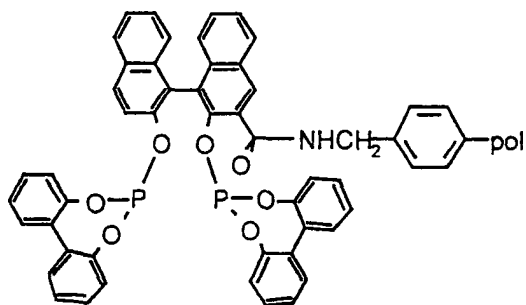


SD10

Geträgertes Diol SD10

[0067] Das in Beispiel 30 angegebene Sulfoxyl-geschützte Binaphtholsäurechlorid (5,9 g, 15 mmol) wurde in 150 ml trockenem DMF gelöst. Das im Handel erhältliche Benzylamin-Harz (6,1 g, 6 mmol) und dann Diisopropylethylamin (DIEA) (26 ml, 150 mmol) wurden hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter Ausschluß von Luft auf einem Rotationsverdampfer bewegt. Wasser (4 ml, 220 mmol) wurde zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, und die Suspension wurde für weitere 3 h rotieren gelassen. Das Harz wurde abfiltriert, sorgfältig mit DMF, dann vor dem Vakuumtrocknen mit CH₂Cl₂ und Hexanen gewaschen. IR (KBr): OH und NH bei 3422 cm⁻¹ (br) und 3535 cm⁻¹ (Schulter), Amid bei 1652 cm⁻¹.

BEISPIEL 18



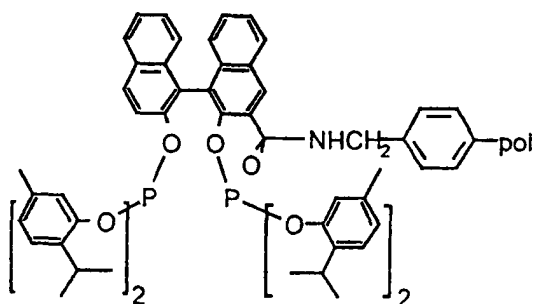
Geträgerter Ligand SL23

[0068] DIEA (1,7 ml, 10 mmol) wurde zu der Suspension, enthaltend das Harz-geträgerte Diol SD10 (1,33 g, 1,0 mmol), 2,0 g (4,0 mmol) 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit (50 Gew.-% in Toluol) und 10 ml trockenes Toluol, hinzugegeben. Das resultierende Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur verwirbelt. Das braune Produkt wurde abfiltriert, mit Toluol, DMF, CH₂Cl₂, Hexanen gewaschen und im Vakuum getrocknet, was zu einem flaumigen Feststoff führte.

IR (KBr): NH bei 3433 cm⁻¹ (m), Amid bei 1659 cm⁻¹ (s).

Elementaranalyse: C % 83,27, H % 6,61, N % 1,06, P % 2,12.

BEISPIEL 19



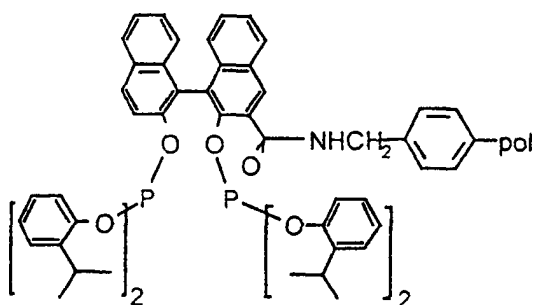
Geträgerter Ligand SL24

[0069] Dieser Ligand wurde nach der gleichen Verfahrensweise wie der von Beispiel 18 hergestellt, wobei 1,46 g (4,0 mmol) Bis(2-isopropyl-5-methylphenyl)phosphorochloridit verwendet wurden.

IR (KBr): NH bei 3431 cm^{-1} (m), Amid bei 1666 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 84,01, H % 7,07, N % 1,25, P % 1,53.

BEISPIEL 20



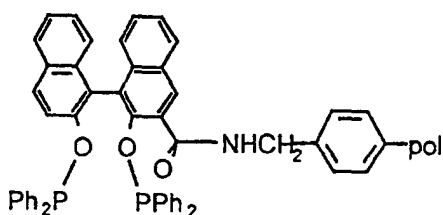
Geträgerter Ligand SL25

[0070] Dieses Produkt wurde synthetisiert, indem der Verfahrensweise gefolgt wurde, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wobei 1,34 g Bis(2-isopropylphenyl)phosphorochloridit und die gleichen Mengen von dem Harz, DIEA und Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): NH bei 3432 cm^{-1} (s), Amid bei 1656 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 83,25, H % 6,97, N % 1,30, P % 1,56.

BEISPIEL 21



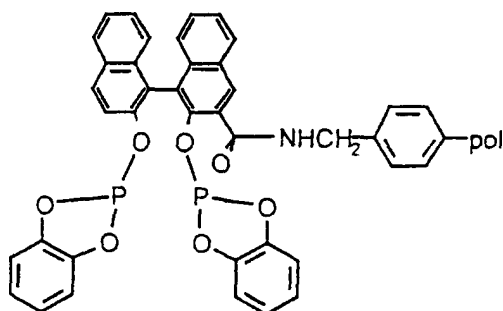
Geträgerter Ligand SL26

[0071] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 0,178 ml (4 mmol) Chlordiphenylphosphin verwendet wurden.

IR (KBr): NH bei 3422 cm^{-1} (s), Amid bei 1656 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 85,94, H % 6,57, N % 1,28, P % 2,01.

BEISPIEL 22



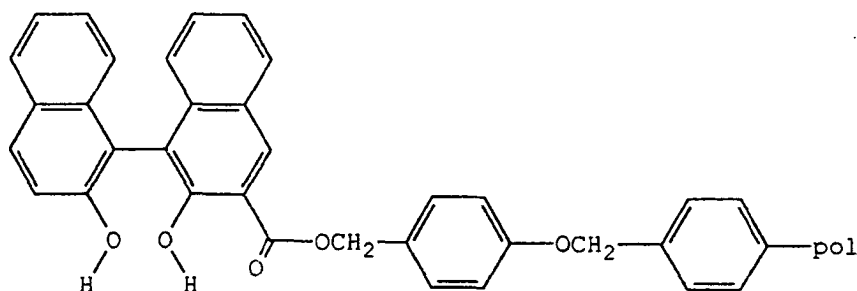
Geträgerter Ligand SL27

[0072] Dieser Ligand wurde nach der gleichen Verfahrensweise wie der für Beispiel 18 synthetisiert, wobei 698 mg (4,0 mmol) 1,2-Phenylenphosphorochloridit verwendet wurden.

IR (KBr): NH bei 3437 cm^{-1} (m), Amid bei 1667 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 82,24, H % 6,26, N % 1,19, P % 2,54.

BEISPIEL 23



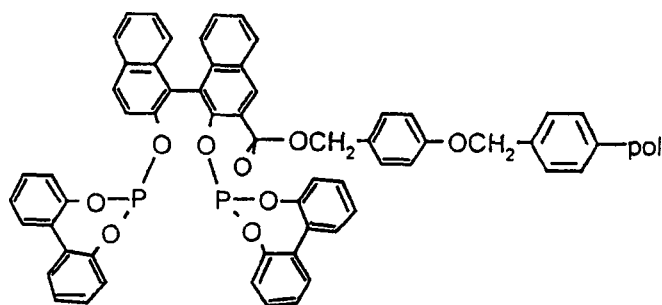
SD11

Geträgerter Diol SD11

[0073] Die gleiche Verfahrensweise, die in Beispiel 44 beschrieben ist, wurde mit 10 g (6,9 mmol) von im Handel erhältlichen Wang-Harz, 8,2 g (20,7 mmol) des in Beispiel 30 angegebenen Sulfoxyl-geschützten Binaphtholsäurechlorids und 36 ml DIEA angewendet.

IR (KBr): OH bei 3443 cm^{-1} (br), Ester bei 1678 cm^{-1} (s).

BEISPIEL 24



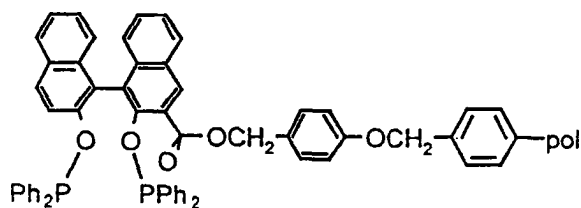
Geträgerter Ligand SL28

[0074] Dieses Produkt wurde erhalten, indem der gleichen Verfahrensweise gefolgt wurde, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wobei 2,17 g (1,0 mmol) Harz-geträgerter Diol SD11, 2 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit (50 Gew.-% in Toluol, 4,0 mmol), 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1743 cm^{-1} (vs), 1680 cm^{-1} (m).

Elementaranalyse: C % 86,34, H % 7,00, P % 0,77.

BEISPIEL 25



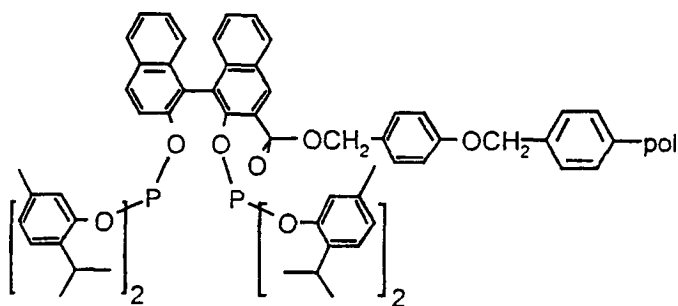
Trägerter Ligand SL29

[0075] Diese Verbindung wurde nach der Verfahrensweise hergestellt, die für Beispiel 18 beschrieben ist, indem 2,17 g (1,0 mmol) geträgertes Diol SD11, 884 mg (4,0 mmol) des Chlordiphenylphosphins, 1,7 ml (10 mmol) und 15 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1744 cm^{-1} (m), 1680 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 86,55, H % 6,85, P % 0,59.

BEISPIEL 26



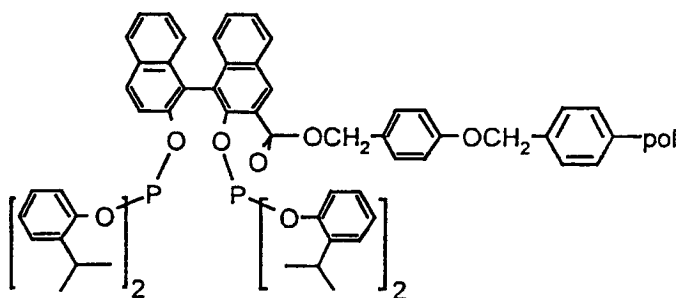
Trägerter Ligand SL30

[0076] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,17 g (1,0 mmol) des Harzes SD11, 1,46 g (4,0 mmol) Bis(2-isopropyl-5-methylphenyl)phosphorochloridit, 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 15 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1744 cm^{-1} (vs), 1680 cm^{-1} (m).

Elementaranalyse: C % 85,49, H % 7,04, P % 0,64.

BEISPIEL 27



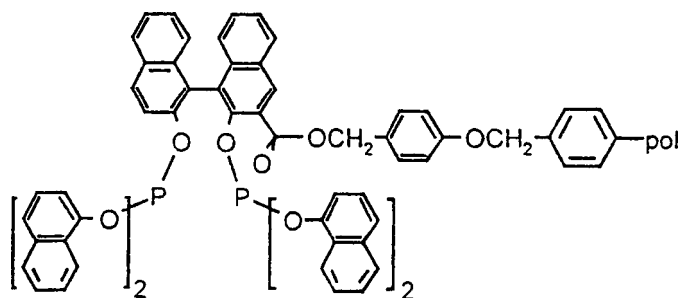
Trägerter Ligand SL31

[0077] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,17 g (1,0 mmol) geträgertes Diol SD11, 1,34 g (4,0 mmol) Bis(2-isopropylphenyl)phosphorochloridit, 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 15 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1722 cm^{-1} (w), 1678 cm^{-1} (m).

Elementaranalyse: C % 86,51, H % 7,12, P % 0,42.

BEISPIEL 28



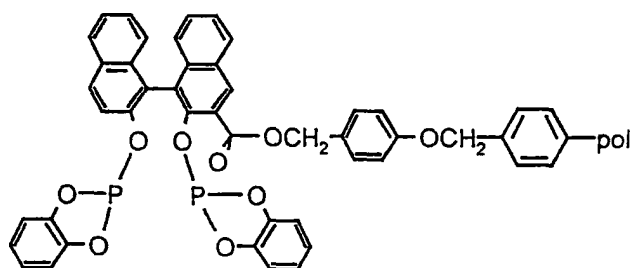
Geträgerter Ligand SL32

[0078] Dieser Ligand wurde, indem der gleichen Verfahrensweise gefolgt wurde, die für Beispiel 18 beschrieben ist, aus 2,17 g (1,0 mmol) des geträgerten Diols SD11, 1,41 g (4,0 mmol) Bis(1-naphthyl)phosphorochloridit, 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 14 ml Toluol hergestellt.

IR (KBr): 1726 cm^{-1} (m), 1674 cm^{-1} (w).

Elementaranalyse: C % 84,97, H % 8,23, P % 0,55.

BEISPIEL 29



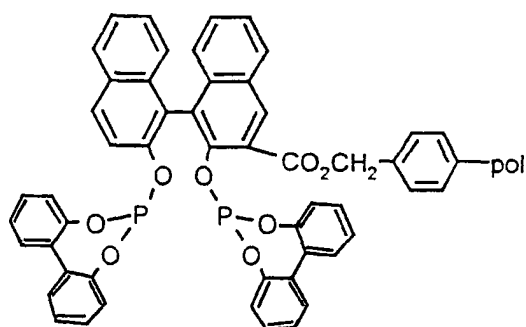
Geträgerter Ligand SL33

[0079] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,17 g (1,0 mmol) des Harz-geträgerten Diols SD11, 884 mg (4,0 mmol) 1,2-Phenylenphosphorochloridit, 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 14 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1726 cm^{-1} (m), 1674 cm^{-1} (w).

Elementaranalyse: C % 85,35, H % 6,57, P % 0,51.

BEISPIEL 30



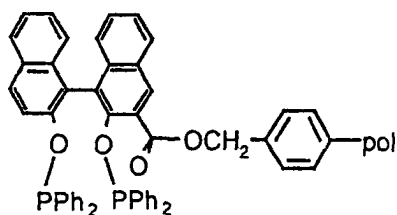
Geträgerter Ligand SL34

[0080] Der Ligand wurde hergestellt, indem der gleichen Verfahrensweise gefolgt wurde, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wobei 1,17 g (1,0 mmol) geträgertes Diol SD5, 2 g (50 Gew.-% in Toluol) (4,0 mmol) 1,1'-Bi-phenyl-2,2'-diylphosphorochloridit, 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 10 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1742 cm^{-1} (vs), 1680 cm^{-1} (m).

Elementaranalyse: C % 84,69, H % 6,51, P % 1,03.

BEISPIEL 31



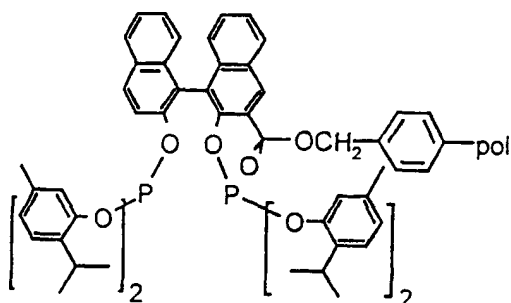
Geträgerter Ligand SL35

[0081] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 1,17 g (1,0 mmol) geträgerter Diol SD5, 884 mg (4,0 mmol) ClPPh₂, 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 10 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1741 cm⁻¹ (vs).

Elementaranalyse: C % 85,45, H % 6,74, P % 1,14.

BEISPIEL 32



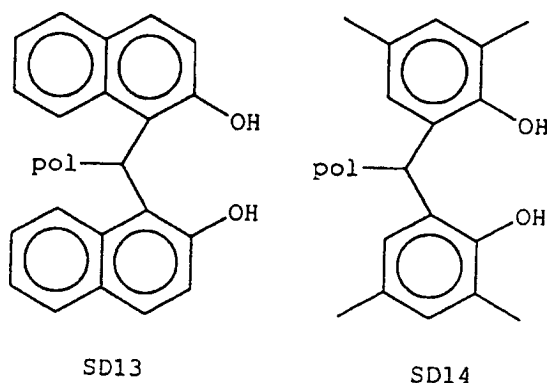
Geträgerter Ligand SL36

[0082] Dieses Produkt wurde nach der gleichen Verfahrensweise wie der für Beispiel 18 aus 2,35 g (2,0 mmol) des Harz-geträgerten Diols SD5, 2,91 g (8,0 mmol) Bis(2-isopropyl-5-methylphenyl)phosphorochloridit, 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 20 ml Toluol synthetisiert.

IR (KBr): 1741 cm⁻¹ (vs), 1684 cm⁻¹ (w).

Elementaranalyse: C % 84,62, H % 6,92, P % 0,79.

BEISPIEL 33



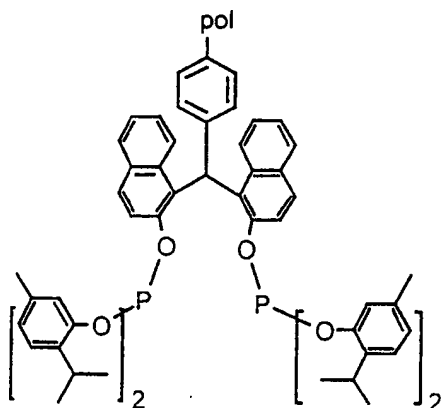
SD13

SD14

Geträgerter Diol SD13

[0083] Das in Beispiel 1 beschriebene Harz-geträgerte Benzaldehyd (407 mg, 0,5 mmol), 2-Naphthol (576 mg, 2 mmol), Eisessig (5 ml), CHCl₃ (1 ml) und Chlorwasserstoffsäure (0,5 ml) wurden mit einem Verwirbeler 5 Tage lang gemischt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit wässrigem THF und dann vor dem Vakuumtrocknen sorgfältig mit THF gewaschen.

BEISPIEL 34

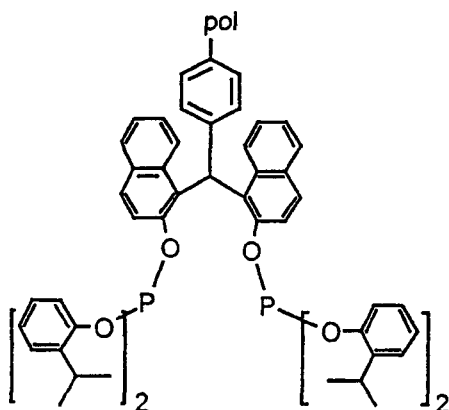


Geträgerter Ligand SL37

[0084] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,17 g (2,0 mmol) geträgerter Diol SD13, 2,91 g (8,0 mmol) Bis(2-isopropyl-5-methylphenyl)phosphorochloridit, 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 10 ml Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 90,40, H % 7,26, P % 0,61.

BEISPIEL 35

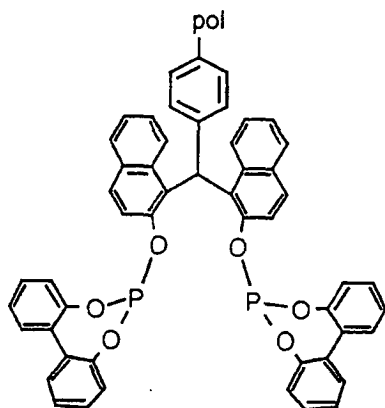


Geträgerter Ligand SL38

[0085] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,17 g (2,0 mmol) des Harzes SD13, 2,69 g (8,0 mmol) Bis(2-isopropylphenyl)phosphorochloridit, 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 10 ml Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 90,10, H % 7,15, P % 0,48.

BEISPIEL 36

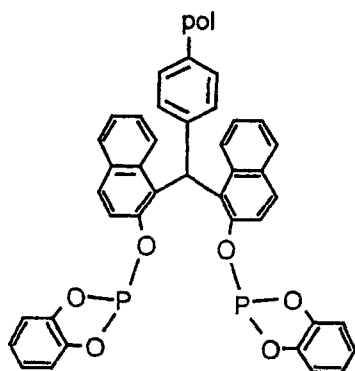


Geträgerter Ligand SL39

[0086] Der Ligand wurde nach der für Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise aus 2,17 g (2,0 mmol) des Harzes SD13, 2 g 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit (50 gew.-%ige Lösung in Toluol, 8,0 mmol), 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 20 ml Toluol hergestellt.

Elementaranalyse: C % 90,28, H % 6,97, P % 0,54.

BEISPIEL 37

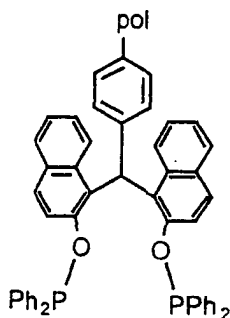


Geträgerter Ligand SL40

[0087] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 1,09 g (1,0 mmol) des Harzes SD13, 0,7 g (4,0 mmol) 1,2-Phenylenphosphorochloridit, 1,7 ml (10 mmol) DIEA und 10 ml Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 89,82, H % 6,35, P % 1,19.

BEISPIEL 38



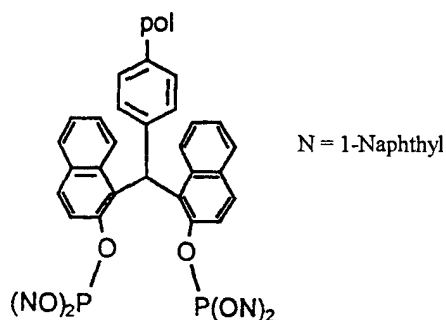
Geträgerter Ligand SL41

[0088] Dieses Produkt wurde nach der gleichen Verfahrensweise erhalten, die für Beispiel 18 beschrieben ist,

wobei 2,17 g (2,0 mmol) des Harzes SD13, 1,77 g (8,0 mmol) PPh_2Cl , 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 10 ml Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 89,90, H % 7,46, P % 0,81.

BEISPIEL 39

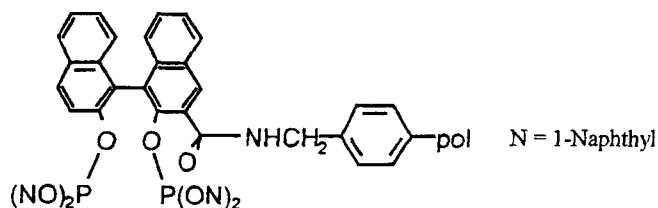


Geträgerter Ligand SL42

[0089] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,17 g (2,0 mmol) des Harzes SD13, 2,82 g (8,0 mmol) Bis(1-naphthyl)phosphorochloridit, 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 20 ml Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 90,34, H % 7,38, P % 0,43.

BEISPIEL 40



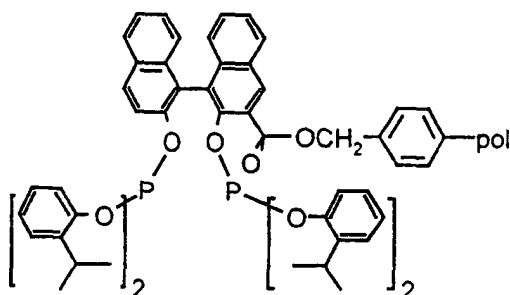
Geträgerter Ligand SL43

[0090] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 1,79 g (1,35 mmol) geträgeres Diol-Harz SD10, 1,9 g (5,4 mmol) Bis(1-naphthyl)phosphorochloridit, 2,3 ml (10 mmol) DIEA und 15 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): NH bei 3436 cm^{-1} (m), Amid bei 1668 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 83,99, H % 6,65, N % 1,22, P % 1,60.

BEISPIEL 41



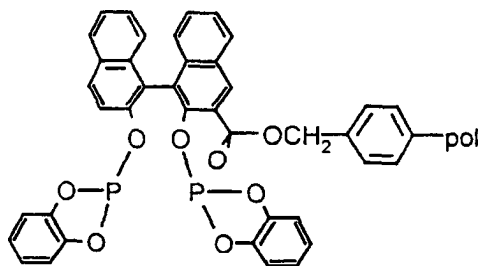
Geträgerter Ligand SL44

[0091] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,35 g (2,0 mmol) des geträgerten Diol-Harzes SD5, 2,69 g (8,0 mmol) Bis(2-isopropylphenyl)phosphorochloridit, 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 20 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1738 cm^{-1} (s), 1676 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 83,78, H % 6,49, P % 1,00.

BEISPIEL 42



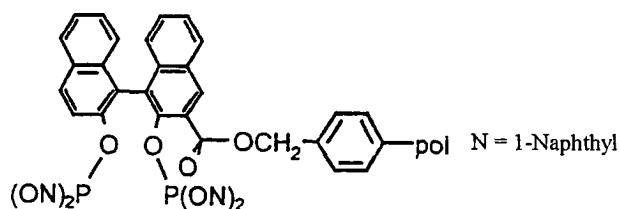
Trägerter Ligand SL45

[0092] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,35 g (2,0 mmol) Harz SD5, 2,69 g (8,0 mmol) 1,2-Phenylphosphorochloridit, 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 20 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1739 cm^{-1} (s), 1656 cm^{-1} (s).

Elementaranalyse: C % 83,00, H % 6,26, P % 1,70.

BEISPIEL 43



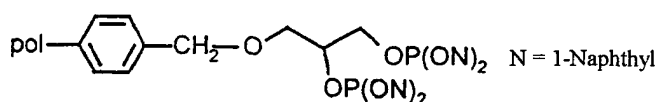
Trägerter Ligand SL46

[0093] Der gleichen Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wurde gefolgt, wobei 2,35 g (2,0 mmol) Harz SD5, 2,82 g (8,0 mmol) Bis(1-naphthyl)phosphorochloridit, 3,4 ml (10 mmol) DIEA und 20 ml Toluol verwendet wurden.

IR (KBr): 1739 cm^{-1} (vs), 1681 cm^{-1} (m).

Elementaranalyse: C % 84,38, H % 6,94, P % 1,25.

BEISPIEL 44



Trägerter Ligand SL48

[0094] Dieses geträgerte Bis(phosphit) wurde hergestellt, indem der gleichen Verfahrensweise gefolgt wurde, die in Beispiel 12 beschrieben ist, wobei Bis(1-naphthyl)phosphorochloridit und geträgertes Diol SD6 verwendet wurden.

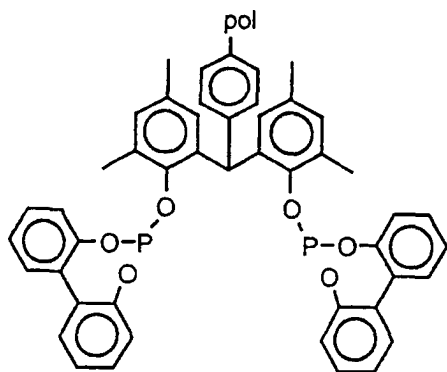
Elementaranalyse: C % 85,81, 85,99; H % 7,16, 7,39; P % 0,96.

BEISPIEL 45

Geträgertes Diol SD14

[0095] 2,4-Dimethylphenol (6,95 ml, 57,6 mmol) und das in Beispiel 1 beschriebene Harz-geträgerte Benzaldehyd (5,85 g, 7,2 mmol) wurden zu einer eiskalten wässrigen Schwefelsäurelösung (H_2SO_4 : 15 ml; H_2O : 12 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde geschüttelt, bis kein Ausgangsmaterial im IR-Spektrum beobachtet wurde (mehrere Tage). Das Harz wurde durch Filtration gesammelt, mit wässrigem Aceton, wässrigem THF und vor dem Vakuumtrocknen sorgfältig mit THF gewaschen. IR (KBr): OH bei 3444 cm^{-1} (br, s).

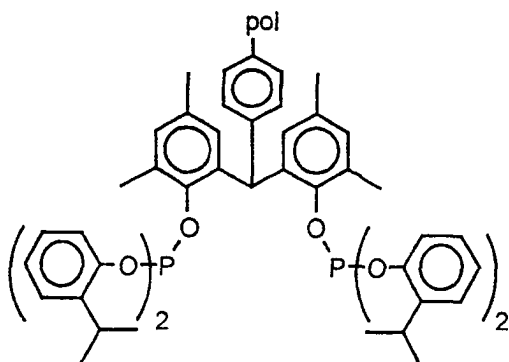
BEISPIEL 46



Geträgerter Ligand SL51

[0096] Dieser Ligand wurde nach der Verfahrensweise hergestellt, die für Beispiel 18 beschrieben ist, wobei 1,5 g (3,15 mmol) geträgertes Diol SD14, 6,3 g (50 Gew.-% in Toluol, 12,6 mmol) 1,1'-Biphenyl-2,2'-diylphosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.
Elementaranalyse: C % 85,33, H % 7,11, P % 1,94.

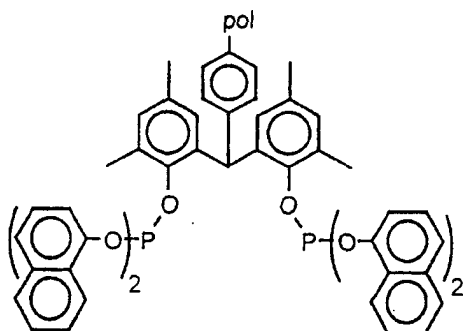
BEISPIEL 47



Geträgerter Ligand SL52

[0097] Dieser geträgerte Ligand wurde nach der Verfahrensweise, die für Beispiel 18 beschrieben ist, hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) geträgertes Diol SD14, 4,2 g (12,6 mmol) Bis(2-isopropylphenyl)phosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.
Elementaranalyse: C % 85,80, H % 7,67, P % 2,56.

BEISPIEL 48



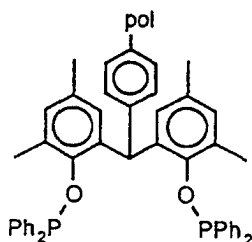
Geträgerter Ligand SL54

[0098] Dieser Ligand wurde entsprechend der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) Harz SD14, 4,4 g (12,6 mmol) Bis(1-naphthyl)phosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und 15 ml

wasserfreies Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 85,94, H % 7,25, P % 1,91.

BEISPIEL 49

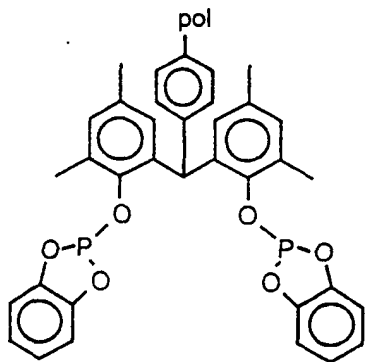


Geträgerter Ligand SL55

[0099] Dieser geträgerte Ligand wurde nach der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) Harz SD14, 2,8 g (12,6 mmol) ClPPh₂, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 87,65, H % 7,57, P % 2,17.

BEISPIEL 50

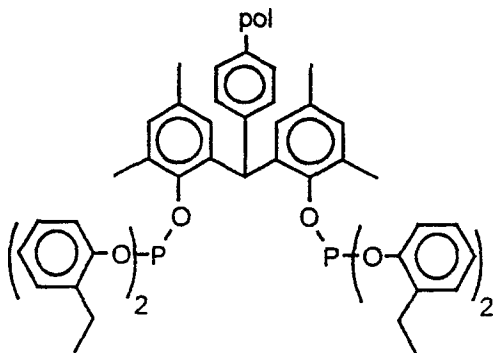


Geträgerter Ligand SL56

[0100] Dieser geträgerte Ligand wurde entsprechend der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) geträgertes Diol SD14, 2,2 g (12,6 mmol) 1,2-Phenylenphosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 84,16, H % 7,24, P % 2,41.

BEISPIEL 51



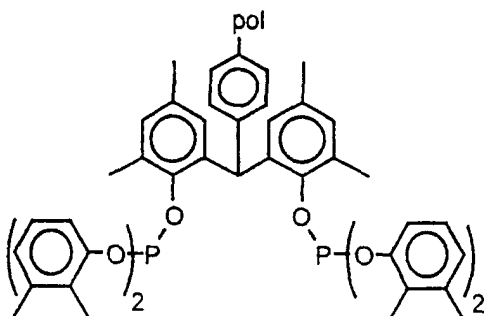
Geträgerter Ligand SL57

[0101] Dieser Ligand wurde entsprechend der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) des Harzes, 3,88 g (12,6 mmol) Bis(2-ethylphenyl)phosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und

15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 84,45, H % 7,09, P % 3,09.

BEISPIEL 52

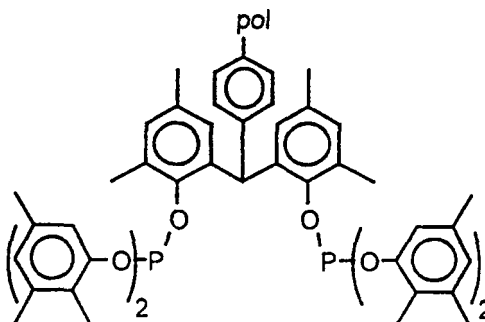


Geträgerter Ligand SL58

[0102] Dieser Ligand wurde entsprechend der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) des geträgerten Diols SD14, 3,88 g (12,6 mmol) Bis(2,3-dimethylphenyl)phosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 84,97, H % 7,16, P % 2,98.

BEISPIEL 53

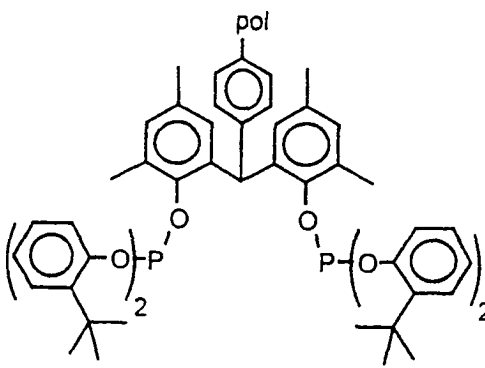


Geträgerter Ligand SL59

[0103] Dieser Ligand wurde entsprechend der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) des Harzes SD14, 4,23 g (12,6 mmol) Bis(2,3,5-trimethylphenyl)phosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.

Elementaranalyse: C % 84,65, H % 7,62, P % 2,70.

BEISPIEL 54

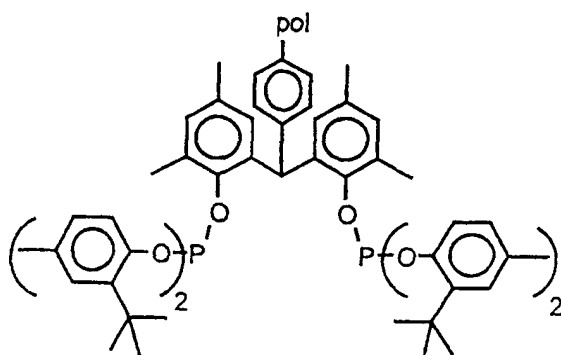


Geträgerter Ligand SL60

[0104] Dieser Ligand wurde entsprechend der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wo-

bei 1,5 g (3,15 mmol) des Harzes SD14, 4,60 g (12,6 mmol) Bis(2-tert-butylphenyl)phosphorochloridit, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.
Elementaranalyse: C % 85,83, H % 7,68, P % 2,40.

BEISPIEL 55



Geträgerter Ligand SL61

[0105] Dieser Ligand wurde entsprechend der in Beispiel 18 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, wobei 1,5 g (3,15 mmol) des Harzes SD14, 4,95 g (12,6 mmol) des entsprechenden Bis(2-tert-butyl-4-methylphenyl)phosphorochloridits, 5,5 ml DIEA und 15 ml wasserfreies Toluol verwendet wurden.
Elementaranalyse: C % 86,19, H % 7,80, P % 2,19.

BEISPIEL 56

[0106] Das folgende ist eine allgemeine Verfahrensweise für die Herstellung von geträgerten Rhodiumkatalysatoren unter Verwendung der geträgerten Liganden, die in vorstehenden Beispielen beschrieben sind. Die Information in Tabelle 2 zeigt die Allgemeingültigkeit dieser Verfahrensweise.

[0107] Der geeignete geträgerte Ligand (eine Menge, entsprechend 0,116–0,0116 mmol enthaltener Bis(phosphit)-Gruppen) wird in 5 ml trockenem, von Sauerstoff befreitem Toluol aufgeschlämmt. $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (3 mg, 0,0116 mmol), $\text{P/Rh} = 2\text{--}20$) wird hinzugegeben und Gasentwicklung wird bemerkt, wenn CO verdrängt wird. Das überstehende Toluol wird farblos, wenn die Trägerkügelchen mit dem $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ beladen werden. Die resultierende Aufschlämmung ist wie erhalten für katalytische Reaktionen verwendbar.

[0108] In der nachstehenden Tabelle 1 habe ich einfach alle Liganden aufgelistet, die mit den Hydroformylierungsbeispielen von Leo Manzer korrelierten, so daß geeignete Informationen über die Herstellung jedes Rhodiumliganden darin eingegeben werden können.

TABELLE 2
 Geträgerte $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ -Katalysatoren, hergestellt nach Beispiel 54

Beispiel	Verwendeter geträgerter Ligand	Identifikation des geträgerten Katalysators
56-1	SL2	SC1
56-2	SL3	SC2
56-3	SL6	SC3
56-4	SL12	SC4
56-5	SL14	SC5
56-6	SL15	SC6
56-7	SL16	SC7
56-8	SL17	SC8
56-9	SL18	SC9
56-10	SL19	SC10
56-11	SL20	SC11
56-12	SL23	SC12
56-13	SL24	SC13
56-14	SL25	SC14
56-15	SL26	SC15
56-16	SL27	SC16
56-17	SL28	SC17
56-18	SL29	SC18
56-19	SL30	SC19
56-20	SL31	SC20
56-21	SL32	SC21
56-22	SL33	SC22
56-23	SL34	SC23
56-24	SL35	SC24
56-25	SL36	SC25
56-26	SL37	SC26
56-27	SL38	SC27

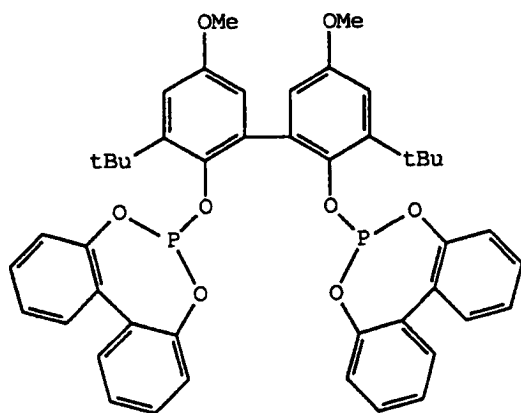
Beispiel	Verwendeter geträgerter	Identifikation des geträgerten Katalysators
56-28	SL39	SC28
56-29	SL40	SC29
56-30	SL41	SC30
56-31	SL42	SC31
56-32	SL43	SC32
56-33	SL44	SC33
56-34	SL45	SC34
56-35	SL46	SC35
56-36	SL48	SC36
56-37	SL51	SC37
56-38	SL52	SC38
56-39	SL54	SC39
56-40	SL55	SC40
56-41	SL56	SC41
56-42	SL57	SC42
56-43	SL58	SC43
56-44	SL59	SC44
56-45	SL60	SC45
56-46	SL61	SC46

acac Acetylacetonat

BEISPIEL 57

PROPYLEN-HYDROFORMYLIERUNG MIT GETRÄGERTEN RHODIUMKATALYSATOREN

[0109] Der Harz-geträgerte Ligand und Rhodium wurden als das mit $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ beladene Material, hergestellt wie in Beispiel 56 beschrieben, eingefüllt. Die Menge von zugegebenem $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ betrug 3 mg. Die Menge des eingefüllten geträgerten Liganden hatte ein 1 : 1 von Chelatligand zu Rhodium zum Ziel. Das Reaktorgefäß wurde mit 40 psi ($2,75 \times 10^5$ Pa) Propylen und 60 psi ($4,13 \times 10^5$ Pa) eines 1 : 1-Verhältnisses von H_2 zu CO auf 100 psi ($6,89 \times 10^5$ Pa) gefüllt. Typischerweise wurde die Reaktion für 1 Stunde laufen gelassen. Am Ende des Laufs wird der Druck im Reaktor abgelassen und ein Aliquot Dibutylether wird als innerer Standard hinzugegeben. Die Flüssigkeit wird gaschromatographisch analysiert, um die Ausbeuten der Produkte zu ergeben. Wie nachstehend in Tabelle 3 verwendet werden Vergleichsbeispiele durch Buchstaben bezeichnet und Ph_3P = Triphenylphosphit und DD1 =



i-BA oder IBA = Isobutyraldehyd

n-BAL oder BAL = normales Butyraldehyd

TON = Umwandlungen, d. h. Mole Produkt/Mole Rhodium/Stunde

TABELLE 3
Propylen-Hydroformylierung

Beispiel	Ligand	Katalysator	i-BA-Sel., %	n-BAL-Sel., %	TON (IBA + BAL)
A	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$		56.3	43.7	6.7
B	DP1		19.6	80.4	3711.4
C	DP1		5.2	94.8	2586.5
D	DP1		14.9	85.1	1770.4
E	DP1		2.8	97.2	130.8
F	Ph_3P		39.7	60.3	397.1
G	Ph_3P		48.2	51.8	292.4
H	Ph_3P		46.3	53.7	2.4
57-1	SL55	SC40	63.5	36.5	75.4
57-2	SL54	SC39	21.4	78.6	433.6
57-3	SL43	SC32	15.8	84.2	1082.7
57-4	SL61	SC46	53.7	46.3	100.7
57-5	SL60	SC45	59.6	40.4	71.7
57-6	SL59	SC44	62.2	37.8	102.5
57-7	SL58	SC43	36.2	63.8	203.7
57-8	SL58	SC43	49.7	50.3	90.6
57-9	SL57	SC42	39.0	61.0	153.0
57-10	SL57	SC42	42.7	57.3	129.6
57-11	SL52	SC38	74.7	25.3	69.4
57-12	SL51	SC37	68.1	31.9	126.6
57-13	SL56	SC41	42.6	57.4	560.5

Beispiel	Ligand	Katalysator	i-BA-Sel., %	n-BAL-Sel., %	TON (IBA + BAL)
57-14	SL43	SC32	40.5	59.5	1058.7
57-15	SL45	SC34	30.4	69.6	984.6
57-16	SL44	SC33	58.1	41.9	322.7
57-17	SL41	SC30	33.2	66.8	481.9
57-18	SL40	SC29	62.3	37.7	114.7
57-19	SL39	SC28	54.4	45.6	952.1
57-20	SL37	SC26	19.1	80.9	1206.6
57-21	SL38	SC27	31.9	68.1	1604.2
57-22	SL36	SC25	20.4	79.6	2158.7
57-23	SL35	SC24	28.1	71.9	1066.7
57-24	SL34	SC23	72.0	28.0	20.8
57-25	SL28	SC17	69.0	31.0	13.1
57-26	SL31	SC20	50.4	49.6	42.8
57-27	SL30	SC19	61.3	38.7	30.4
57-28	SL29	SC18	60.0	40.0	45.0
57-29	SL33	SC22	18.6	81.4	225.2
57-30	SL32	SC21	49.5	50.5	51.7
57-31	SL25	SC14	54.0	46.0	10.9
57-32	SL24	SC13	52.5	47.5	7.5
57-33	SL27	SC16	98.1	1.9	16.5
57-34	SL26	SC15	100.0	0.0	15.1
57-35	SL23	SC12	100.0	0.0	11.3
57-36	SL42	SC31	50.6	49.4	153.2
57-37	SL46	SC35	44.3	55.7	283.8
57-38	SL48	SC36	45.1	54.9	129.7
57-39	SL16	SC7	31.3	68.7	2080.2
57-40	SL14	SC5	52.2	47.8	3.6
57-41	SL20	SC11	46.4	53.6	98.8
57-42	SL19	SC10	64.5	35.5	72.1
57-43	SL17	SC8	33.5	66.5	387.1
57-44	SL18	SC9	55.0	45.0	57.9
57-56	SL6	SC3	36.5	63.5	111.4
SL3	SL3	SC2	26.9	73.1	264.8
57-58	SL2	SC1	34.2	65.8	131.6
57-59	SL15	SC6	56.8	43.2	8.3
57-60	SL12	SC4	7.9	92.1	1450.3

BEISPIEL 58

PROPYLEN-HYDROFORMYLIERUNG – DAMPFPHASE

[0110] Ein leerer Edelstahlrohrreaktor, 0,64 cm Durchmesser, 37,5 cm Länge, wurde in eine mit Stickstoff gefüllte Glovebox gebracht. Ein Stopfen aus Glaswolle wurde in das untere Ende des Reaktors plaziert, nachfolgend die Menge und Art des Katalysators, die in Tabelle 4 angegeben ist. Der Katalysator wurde in jedem Fall mit Glaskügelchen vorgemischt, um ihn innerhalb des Reaktors zu verdünnen. Ein Thermoelement wurde in das obere Ende des Reaktors eingefügt. Beide Enden des Reaktors wurden mit Metallverbundstücken verschlossen und der Reaktor wurde aus der Glovebox entnommen und wurde mit Edelstahlreaktorzuführungsleitungen, die mit Stickstoff gespült waren, verbunden. Der Reaktor war mit einer Umwegleitung ausgestattet, um zu erlauben, daß ein Strom von CO und H₂ hergestellt werden konnte, bevor die Einlaßseite des Reaktors

für die Zuführungsgase geöffnet wurde. Die gewünschte Temperatur von 100°C wurde in dem Reaktor mittels eines geteilten Röhrenofens hergestellt, der den Reaktor umgab. Wenn die gewünschten Strömungsgeschwindigkeiten der Zuführungsgase CO und H₂ erreicht worden waren, wurde ein Ventil aufgedreht, um damit zu beginnen, CO und H₂ über den Katalysator zu leiten. Periodisch zu den in Tabelle 4 angegebenen Zeiten wurden Proben des Reaktorabflusses gaschromatographisch auf die Anteile von unumgesetztem Propylen, linearem und verzweigtem Butyraldehyd analysiert.

[0111] Die Beispiele 58-1 bis 58-6 wurden alle mit Zuführen von jeweils 4 cm³ von CO, H₂ und Propylen, außer wenn vermerkt, bei 100°C und bei einem Gesamtdruck von 100 psig ($6,89 \times 10^5$ Pa) laufen gelassen. Tabelle 4 gibt die Gramm Katalysator und die Gewichtsprozent Phosphor in jedem verwendeten Katalysator an. Die in Tabelle 4 angegebenen Molverhältnisse Rh/P sind die Verhältnisse, die verwendet wurden, um Rh mit jedem Katalysator aus einer Lösung von Rh(acetylacetonat)(CO)₂ komplex zu binden, bevor mehrere Male mit Toluol gespült wurde, um nicht komplex gebundenes Rh zu entfernen. Die endgültigen Rh/P-Verhältnisse sollten nahe 0,5 liegen. Die in Tabelle 4 angegebenen TON/h-Zahlen wurden berechnet, um die Mole Propylen darzustellen, die pro Mol Rh pro Stunde umgesetzt wurden. Beispiel 58-6 wurde unter Verwendung von DP1, dispergiert auf Aktivkohle, laufen gelassen.

Tabelle 4

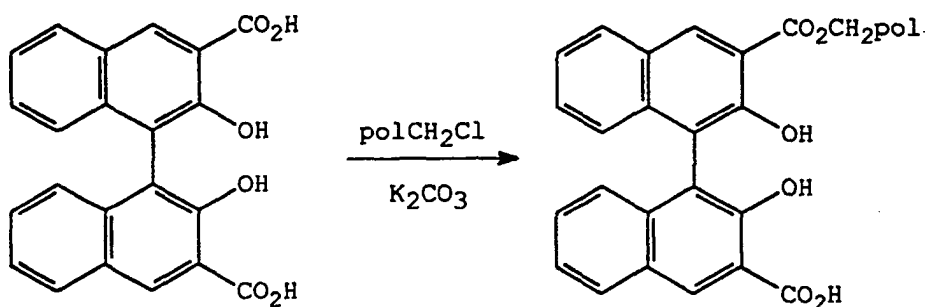
Bsp. Nr	Ligand	Katalysator g, %P, Rh/P	Gasphasenreaktionen			abgelaufene Zeit h	Propylen % Umw.	Linear/Verzweigt	TON/h
			Siliciumdioxid- kugeln g	Propylen/CO/H ₂ cc/min.					
58-1	SL24	0.25, 1.52, 1.26	0.27	4/4/04		1	5.1	1.5	3.5
						4	7.1	3.1	4.9
						10	10.8	2.5	7.5
						16	7.9	3.0	5.5
						21	9.4	3.4	6.5
						24	8.6	3.8	5.9
58-2	SL25	0.25, 1.56, 1.22	0.53	4/4/04		1	7.3	2.0	5.1
						4	8.2	2.5	5.7
						10	7.8	2.6	5.5
						16	8.7	3.3	6.1
						21	5.2	3.8	3.6
						23	4.6	4.1	3.2

Bsp. Nr	Ligand	Katalysator g, %P, Rh/P	Siliciumdioxid- kugeln g	Propylen/CO/H ₂ cc/min.	abgelaufene Zeit h	Propylen % Umw. .	Linear/Verzweigt	TON/h
58-3	SL52	0.28, 2.56, 0.88	0.50	4/4/04	1	9.7	3.0	6.1
					10	20.6	4.5	13.0
					20	70.0	8.4	44.1
					29	52.9	9.5	33.4
					41	64.4	10.0	40.6
					50	68.8	9.8	43.4
					59	72.6	9.9	45.8
					71	77.3	10.3	48.7
					82	81.0	12.5	51.0
					91	78.7	10.6	49.6
					100	79.0	10.5	49.8
					109	79.7	10.8	50.2
					118	71.5	10.0	45.1

Bsp. Nr	Ligand	Katalysator g, %P, Rh/P	Siliciumdioxid- kugeln g	Propylen/CO/H ₂ cc/min.	abgelaufene Zeit h	Propylen % Umw.	Linear/Verzweigt	TON/h
58-5	SL51	0.21, 1.94, 0.81	0.51	4/4/04	1	1.6	2.0	2.0
					10	12.9	2.6	15.6
					19	15.3	3.3	18.5
					31	12.1	3.2	14.7
					40	13.7	3.3	16.6
					49	12.2	3.3	14.7
					61	14.0	3.3	16.9
					70	12.7	3.4	15.4
					79	12.5	3.4	15.1
					91	14.7	3.4	17.8
					100	14.9	3.5	18.0
					109	15.6	3.5	18.9
					121	16.3	3.5	19.8
					127	13.2	3.5	16.0

Bsp. Nr	Ligand	Katalysator g, %P, Rh/P	Siliciumdioxid- kugeln g	Propylen/CO/H ₂ cc/min.	abgelaufene Zeit h	Propylen % Umw.	Linear/Verzweigt	TON/h
58-6	DPI	0.10, 0.33, 0.26	0.50	4/4/04	1	21.1	20.6	795
					2	20.4	23.1	768
					3	17.4	24.5	653
					4	16.3	24.7	613
					5	14.7	24.9	553
					6	14.4	24.7	541
					9	15.0	24.6	564
					12	12.1	24.3	457
					15	10.0	24.3	376
					18	9.5	24.3	356
					21	7.2	24.2	272
					24	8.1	24.2	306

BEISPIEL 59
HERSTELLUNG EINES GETRÄGERTEN DISUBSTITUIERTEN BINAPHTHOLS

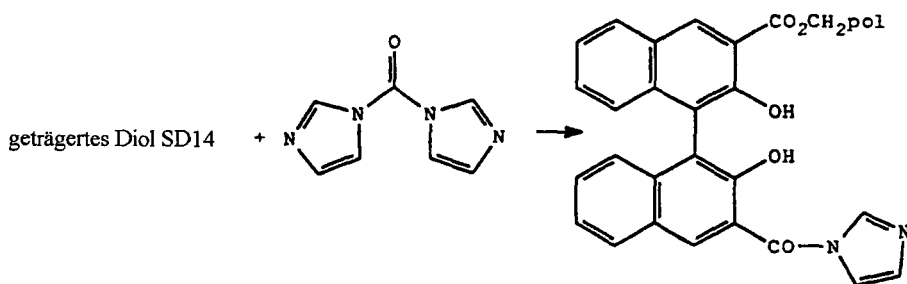


Geträgertes Diol SD14

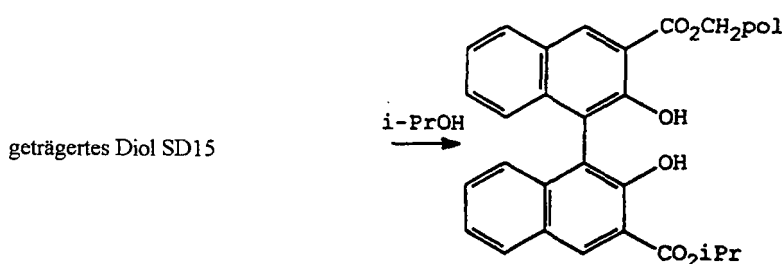
[0112] Ein Gemisch von 50 g (60 mmol) Merrifield-Harz (PolCH₂Cl), 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthalin-3,3'-dicarbonsäure (33,7 g), Kaliumcarbonat (12,4 g) und DMF (350 ml) wurde unter Rühren für 8 h auf 90°C erhitzt. Die Farbe des Harzes änderte sich von weiß auf grün-gelb. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, mit H₂O, DMF und Aceton gewaschen und dann sorgfältig in der Luft getrocknet, um das gewünschte Produkt zu ergeben. IR (KBr, cm⁻¹): 1712 (vs), 1676 (vs).

Dokumente, um diese Synthese möglich zu machen

1. Hetet, C. L., David, M., Carreaux, F., Carboni, B. und Sauleau, A., Tetrahedron Lett., 1997, 38 (29), 5153–5156.
2. Gisin, B. F., Helv. Chim. Acta, 1973, 56, 1476–1482.



geträgertes Diol SD15



geträgertes Diol SD16

[0113] Herstellung der geträgerten Diole SD15 und SD16. Das geträgerte Diol SD14 (5 g) wurde in 50 ml wasserfreiem DMF gequollen. 1,1'-Carbonyldiimidazol (689 mg) wurde hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht geschüttelt. Das Harz wurde abfiltriert und mit DMF (3 ×) gewaschen, wobei sich das Diol SD15 ergab. IR (KBr, cm⁻¹): 1772 (s), 1720 (s). Als nächstes wurden DMF (25 ml) und i-PrOH (1,6 ml) hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht geschüttelt, dann filtriert, mit DMF (3 ×), Aceton (3 ×) gewaschen und in der Luft getrocknet, wobei sich das geträgerte Diol SD16 ergab, welches das gewünschte geträgerte unsymmetrische Diesterdiol ist. IR (KBr, cm⁻¹): 1762 (s), 1713 (vs), 1676 (vs).

Bodanszky, M., Bodanszky, A. in "The Practice of Peptide Synthesis" (Die Praxis der Peptidsynthese), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994, S. 122.

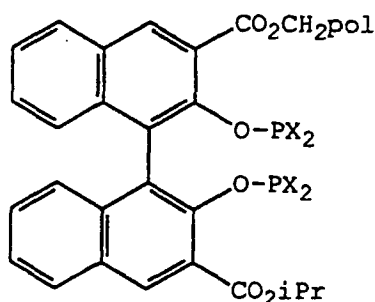
BEISPIEL 60

HERSTELLUNG EINES GETRÄGERTEN BIS(PHOSPHITS) UNTER VERWENDUNG DES GETRÄGERTEN DIOLS SD16

[0114] Das geträgerte Diol SD16 (1,8 g) wurde in 15 ml wasserfreiem Toluol gequollen. Bis(2-isopropylphenyl)phosphorochloridit (1,48 g) und dann DIEA (1,1 ml) wurden hinzugegeben. Die Suspension wurde über Nacht geschüttelt. Das Harz wurde durch Filtration gesammelt, mit Toluol (3 ×), DMF (3 ×), THF (3 ×), Hexanen gewaschen und dann in der Luft getrocknet, wobei sich das geträgerte Bis(phosphit) (SL62) als weiße Kügelchen ergab. Elementaranalyse: P = 0,99 Gew.-%.

[0115] Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen geträgerten Bis(phosphit)-Liganden wurden in einer ähnlichen Weise hergestellt.

TABELLE 5
Geträgerte Bis(phosphit)-Liganden, abgeleitet von SD16



Beispiel Nr.	X	Identifikation des geträgerten Liganden	Analyse Gew.-% P
60-1	O-2-iPr-5-Me-C ₆ H ₃	SL63	0,72
60-2	O-2-OMe-4-MeC ₆ H ₃	SL64	1,49
60-3	O-2,4-Me ₂ C ₆ H ₃	SL65	1,40
60-4	O-2,3,5-Me ₃ C ₆ H ₂	SL66	1,03
60-5	O-2-EtC ₆ H ₄	SL67	1,31
60-6	O-2,3-Me ₂ C ₆ H ₃	SL68	1,0
60-7	O-1-Naphthyl	SL69	1,07
60-8	OC ₆ H ₅	SL70	1,20
60-9	1,2-Phenylendioxy	SL71	1,64
60-10	O-3-MeC ₆ H ₄	SL72	1,29
60-11	C ₆ H ₅	SL73	1,67
60-12	O-2-MeC ₆ H ₄	SL74	0,81
60-13	O-2-tBuC ₆ H ₄	SL75	0,88
60-14	O-2-tBu-4-MeC ₆ H ₃	SL76	1,02
60-15	1,1'-Biphenyl-2,2'- dioxy	SL77	1,02

BEISPIEL 61

HYDROFORMYLIERUNG VON METHYL-3-PENTENOAT

[0116] Ein mit Glas ausgekleidetes 25-ml-Druckgefäß wurde mit 5 ml einer Lösung, enthaltend 11,4 g (100 mmol) Methyl-3-pentenoat, 0,068 g (0,2 mmol) $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ und 1,00 g Tetradecan (innerer GC-Standard) in 100 ml Toluol, gefüllt. 1,0 Äquiv. (0,2 mmol) Polymer-geträgertes Bisphosphit wurde ebenfalls in das Gefäß gegeben. Das Verhältnis von Ligand zu Rh war 1 (P : Rh = 2). Das Druckgefäß wurde durch Spülen zuerst mit Stickstoff (zweimal) und dann mit 1 : 1 CO/H₂ (zweimal) von Luft befreit. Das Gefäß wurde dann unter einen Druck von 0,5 MPa CO gesetzt und unter Bewegung für 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Die Heizung wurde abgestellt und das Druckgefäß wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die überschüssigen Gase wurden abgelassen, und die Produkte wurden gaschromatographisch auf einer GC-Kapillarsäule 30 M DB-Wax® analysiert. Die Ergebnisse sind nachstehend in der Tabelle angegeben.

TABELLE 6
Hydroformylierung von Methyl-3-pentenoat (M3P)

Beispiel	Identifikation des geträgerten Liganden	M3P-Umwandlung	Linearität, %	% MV	% M2P
Vergleichsbeispiel	Kein P-Ligand verwendet				
		41.7	39.3	0.6	26.1
61-1	SL62	95.8	52.9	8.5	15.8
61-2	SL63	97.0	88.9	10.6	7.2
61-3	SL67	97.4	86.2	11.1	5.5
61-4	SL68	98.0	85.4	10.2	8.3
61-5	SL69	93.5	88.0	7.5	8.5
61-6	SL71	17.9	53.1	0.5	4.6

Beispiel	Identifikation des geträgerten Liganden	M3P-Umwandlung	Linearität, %	% MV	% M2P
61-7	SL72	97.5	62.1	7.4	5.6
61-8	SL74	96.5	60.3	8.7	10.6
61-9	SL75	67.0	54.3	3.7	14.7
61-10	SL76	40.9	63.0	2.2	10.7
61-11	SL64	96.7	57.2	4.7	3.7
61-12	SL65	97.3	62.3	8.7	5.5
61-13	SL66	99.5	75.1	12.5	2.3
61-14	SL70	92.8	65.2	6.5	9.9

MV Methylvalerat;
M2P Methyl-2-pentenoat

BEISPIEL 62

HYDROFORMYLIERUNG VON 3-PENTENNITRIL UND METHYL-4-PENTENOAT

[0117] Geträgerte Rhodiumkatalysatoren werden hergestellt, indem eine Suspension des geträgerten Liganden in Toluol mit $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ behandelt wird, so daß sich ein P/Rh-Verhältnis von 10 : 1 ergibt. Der resultierende Rhodium-beladene Träger wird dann vor dem Abkühlen auf Raumtemperatur durch 1 h Behandlung bei 95°C und 75 psi ($5,17 \times 10^5$ Pa) H₂/CO (1 : 1) aktiviert. Der so erhaltene resultierende aktivierte Katalysator ist für katalytische Hydroformylierung geeignet.

[0118] Die nach dieser Verfahrensweise hergestellten geträgerten Rhodium-Katalysatoren wurden für die Katalyse der 3PN-Hydroformylierung in der folgenden Weise verwendet. Zu einer Suspension des geträgerten Katalysators in Toluol (5 ml, 200 ppm Rh, 10/1 P/Rh) wird hinreichend 3PN gegeben, um eine 1 M Lösung zu ergeben. Der Reaktor wird dann unter 75 psi ($5,17 \times 10^5$ Pa) CO/H₂ auf 95°C erhitzt. Nach 2 h wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, belüftet und der Überstand wird dekantiert und gaschromatographisch auf einer Quadrex-23-Kapillarsäule analysiert. Diese Ergebnisse sind in Tabelle A zusammengefaßt und zeigen, daß die Katalysatoren dieser Erfindung für die Hydroformylierung von 3PN aktiv sind.

[0119] Der Katalysator aus der im vorstehenden Abschnitt beschriebenen 3PN-Hydroformylierung wird durch Filtration isoliert, mit Toluol gewaschen und dann in weiteren 5 ml Toluol suspendiert. Zu dieser Suspension wird hinreichend M4P gegeben, um eine 1 M Lösung zu ergeben (200 ppm Rh, 10/1 P/Rh). Der Reaktor wird dann unter 75 psi ($5,17 \times 10^5$ Pa) CO/H₂ auf 95°C erhitzt. Nach 2 h wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, belüftet, und der Überstand wird dekantiert und gaschromatographisch auf einer Quadrex-23-Kapillarsäule analysiert. Diese Ergebnisse sind in Tabelle B zusammengefaßt, welche zeigt, daß die geträgerten Katalysatoren dieser Erfindung bei Wiederverwendung in hohem Maße aktiv und selektiv für die Hydroformylierung von M4P bleiben.

TABELLE A
Hydroformylierung von 3-Pentennitril

Beispiel Nr.	Geträgerter Ligand	Umwandlung %	Selektivität %	Linearität %	Reduktion %
62-1	SL51	21.1	29.0	36.9	21.3
62-2	SL52	25.8	14.6	20.9	11.2
62-3	SL39	69.6	22.5	26.3	5.9
62-4	SL54	1.0	29.6	34.0	13.1
62-5	SL43	22.1	37.3	61.1	6.6
62-6	SL44	22.9	28.1	46.4	9.2
62-7	SL53	2.8	28.3	34.9	19.0
62-8	SL59	14.5	17.3	19.7	12.1
62-9	SL32	49.2	38.7	58.3	0.0
62-10	SL36	26.8	23.3	53.7	0.0
62-11	SL60	25.1	22.2	28.2	11.2
62-12	SL55	18.1	21.8	43.8	8.1
62-13	SL63	71.9	47.0	63.0	17.3
62-14	SL62	59.7	37.8	49.7	12.4
62-15	SL35	20.2	6.9	57.7	0.0
62-16	SL46	31.6	35.2	54.0	5.6
62-17	SL36	26.8	23.3	53.7	0.0
62-18	SL58	8.2	13.3	47.3	0.0
62-19	SL38	51.4	30.5	47.1	0.0
62-20	SL57	10.1	44.1	45.9	3.8
62-21	SL55	18.1	21.8	43.8	8.1
62-22	SL77	11.4	32.8	42.9	23.5
62-23	SL40	21.3	8.9	37.9	0.0
62-24	SL51	5.6	9.3	22.4	0.0

TABELLE B
Hydroformylierung von Methyl-4-pentenoat

Hydroformylierung von Methyl-4-pentenoat					
Beispiel Nr.	geträgerter Ligand	Umwandlung %	Selektivität %	Linearität %	Reduktion %
62-25	SL51	100	74.5	82.9	1.7
62-26	SL52	99.3	90.6	92.9	2.1
62-27	SL39	98.9	74.9	78.2	2.2
62-28	SL54	96.1	90.5	93.7	3.5
62-29	SL43	88.0	95.7	98.3	2.6
62-30	SL44	74.5	94.6	97.6	3.0
62-31	SL53	73.9	86.3	87.8	1.7
62-32	SL59	67.5	95.3	98.0	2.7
62-33	SL32	36.7	96.6	98.9	2.4
62-34	SL36	19.7	96.4	100.0	3.6
62-35	SL60	15.3	100.0	100.0	0
62-36	SL55	15.2	61.7	61.7	0

BEISPIEL 63

HYDROFORMYLIERUNG VON STYROL

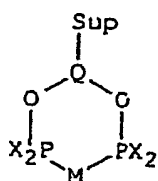
[0120] Ein mit Glas ausgekleidetes 25-ml-Druckgefäß wurde mit 5 ml einer Lösung, enthaltend 0,068 g (0,2 mmol) $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, 6 Gew.-% Styrol und 1,00 g Tetradecan (innerer GC-Standard) in 100 ml Toluol, gefüllt. 1,0 Äquiv. (0,2 mmol) Polymer-geträgertes Bisphosphit wurden ebenfalls in das Gefäß gegeben. Das Verhältnis von Ligand zu Rh war 1 (P : Rh = 2). Das Druckgefäß wurde durch Spülen zuerst mit Stickstoff (zweimal) und dann mit 1 : 1 CO/H_2 (zweimal) von Luft befreit. Das Gefäß wurde dann unter einen Druck von 100 psi ($6,89 \times 10^5 \text{ Pa}$) CO/H_2 (1 : 1) gesetzt und unter Bewegung für 2 Stunden auf 100°C erhitzt. Die Heizung wurde abgestellt und das Druckgefäß wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die überschüssigen Gase wurden abgelassen und die Produkte wurden gaschromatographisch auf einer GC-Kapillarsäule 30 M DB-Wax® analysiert. Die Ergebnisse sind nachstehend in der Tabelle angegeben.

TABELLE C

Styrol-Hydroformylierung mit geträgerten Bis(phosphit)/Rhodium-Katalysatoren			
Beispiel Nr.	geträgerter Ligand	Umwandlung (%)	Linearität (%)
63-1	SL70	100	84
63-2	SL71	100	85
63-3	SL72	100	73
63-4	SL67	100	75
63-5	SL66	50	69

Patentansprüche

1. Hydroformylierungsverfahren, umfassend Umsetzen einer acyclischen, monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit CO und H_2 in Anwesenheit einer geträgerten Katalysatorzusammensetzung entsprechend Formel (3):



(3)

wobei:

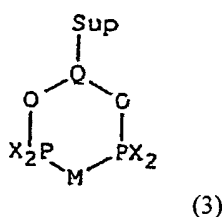
Q ein organisches Fragment ist, welches eine OPX_2 -Einheit an den Träger (Sup) bindet;

X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist; und

M Rhodium ist,

und wobei das Verhältnis von acyclischer, monoethylenisch ungesättigter Verbindung zu Rhodium zwischen 1 und 100000 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger ein funktionalisiertes organisches Polymerharz ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei X ein Aryloxy oder Aryl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die PX_2 -Einheit einen Ring bildet und X_2 ein Di(alkoxy), Di(aryloxy), Di(alkyl) oder Di(aryl) ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktanten in einer flüssigen Phase sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktanten in der Dampfphase sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die acyclische, monoethylenisch ungesättigte Verbindung von 2 bis 30 Kohlenstoffatome hat.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die acyclische, monoethylenisch ungesättigte Verbindung Propylen ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die acyclische, monoethylenisch ungesättigte Verbindung eine im Inneren ethylenisch ungesättigte Verbindung mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die acyclische, monoethylenisch ungesättigte Verbindung ein 3-Pentennitril, 3-Pentensäure, eine C_1 - C_6 -Alkyl-3-pentenoatester-Verbindung oder eine C_1 - C_6 -Alkyl-4-pentenoatester-Verbindung ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Alkylpentenoatester-Verbindungen Methyl-3-pentenoat oder Methyl-4-pentenoat sind.
12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis Phosphor zu Rhodium zwischen 1 und 20 ist, die Temperatur zwischen 50°C und 150°C ist, der Gesamtdruck zwischen 0,1 und 10 MPa ist und das Kohlenmonoxid und der Wasserstoff in einem Verhältnis zwischen 0,1 und 10 sind.
13. Hydroformylierungsverfahren, umfassend Umsetzen einer acyclischen aromatischen olefinischen Verbindung mit CO und H_2 in Anwesenheit einer geträgerten Katalysatorzusammensetzung entsprechend Formel (3):



wobei:

Q ein organisches Fragment ist, welches eine OPX_2 -Einheit an den Träger (Sup) bindet;

X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist; und

M Rhodium ist,

und wobei das Verhältnis von acyclischer, monoethylenisch ungesättigter Verbindung zu Rhodium zwischen 1 und 100000 ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Träger ein funktionalisiertes organisches Polymerharz ist.
15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei X ein Aryloxy oder Aryl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist.
16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die PX_2 -Einheit einen Ring bildet und X_2 ein Di(alkoxy), Di(aryloxy), Di(alkyl) oder Di(aryl) ist.

17. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Reaktanten in einer flüssigen Phase sind.

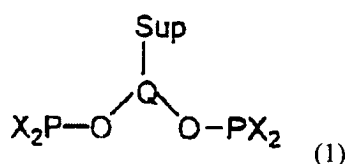
18. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Reaktanten in der Dampfphase sind.

19. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die acyclische aromatische olefinische Verbindung von 6 bis 30 Kohlenstoffatome enthält.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die acyclische aromatische olefinische Verbindung Styrol ist.

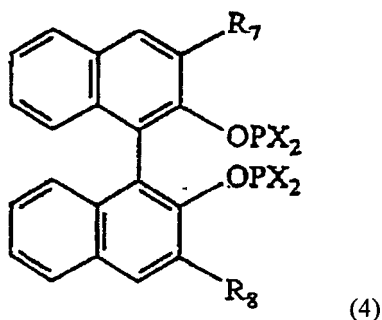
21. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Verhältnis Phosphor zu Rhodium zwischen 1 und 10 ist, die Temperatur zwischen 0°C und 120°C ist, der Gesamtdruck zwischen 0,1 und 20 MPa ist und das Kohlenmonoxid und der Wasserstoff in einem Verhältnis zwischen 0,1 und 10 sind.

22. Verfahren für die Herstellung eines geträgerten Rhodiumbiphosphit-Hydroformylierungskatalysators, umfassend Umsetzen von CO und H₂ mit einer Rhodiumverbindung in Anwesenheit eines geträgerten Bis(phosphor)-Liganden der Formel 1:



in welcher Q ein organisches Fragment ist, welches die zwei Phosphoreinheiten an den Träger bindet, und X Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist, oder alternativ, wobei die PX₂-Einheit einen Ring bildet und X₂ ein Di(alkoxy), Di(aryloxy), Di(alkyl) oder Di(aryl) ist.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei der geträgerte Ligand der Formel (1) weiterhin entsprechend Formel (4)



gekennzeichnet ist, wobei:

der Linker Q eine brückenbildende 2,2'-Dihydroxyl-1,1'-binaphthalin-Gruppe ist;

die Substituenten R₇ und R₈ in den 3,3'-Positionen der brückenbildenden Binaphthalin-Gruppe aus einer Alkylgruppe, enthaltend 2 bis 10 Kohlenstoffatome, einer Arylgruppe, einer Alkoxygruppe, einer Aryloxygruppe, einer Carboalkoxygruppe, einer Carboaryloxygruppe, einer Nitrilgruppe, einer Triarylsilylgruppe oder Trialkylsilylgruppe ausgewählt sind;

mindestens eine der Gruppen R₇ und R₈ kovalent an einen Träger (Sup) gebunden ist;

X ein Alkoxy, Aryloxy, Alkyl oder Aryl ist oder alternativ die PX₂-Einheit einen Ring bildet und X₂ ein Di(alkoxy), Di(aryloxy), Di(alkyl) oder Di(aryl) ist.

24. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Temperatur in dem Bereich 25–120°C ist und die Partialdrücke von CO und H₂ in dem Bereich 0,1–3,4 MPa sind.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei die Rhodiumverbindung in einem Lösungsmittel gelöst ist, welches ein gutes quellendes Lösungsmittel für den Träger ist.

26. Verfahren nach Anspruch 22, wobei der Träger ein organisches Polymerharz ist.

27. Verfahren nach Anspruch 22, wobei das organische Polymerharz ein vernetztes Polystyrolharz ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen