

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
19. Oktober 2017 (19.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/178536 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 17/02 (2006.01) *C07F 7/10* (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/058800

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2017 (12.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 206 303.0
14. April 2016 (14.04.2016) DE

(71) Anmelder: TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN
[DE/DE]; Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (DE).

(72) Erfinder: DRIESS, Matthias; Joachim-Karnatz-Allee 33,
10557 Berlin (DE). SCHOMÄCKER, Reinhard;
Marwitzer Straße 9, 13589 Berlin (DE). BLOM, Burgert;
Grote Gracht 79D, 6211 SV Maastricht (NL). SCHMIDT,
Marcel; Einsteinufer 69A, 10587 Berlin (DE).

(74) Anwalt: MAIKOWSKI & NINNEMANN
PATENTANWÄLTE PARTNERSCHAFT MBB;
Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

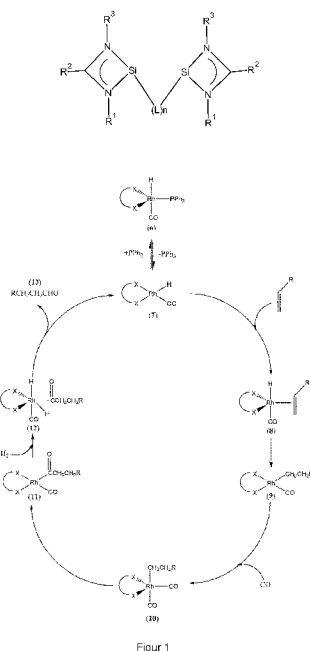
(54) Title: CATALYST FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : KATALYSATOR ZUR HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINEN UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst for the hydroformylation of at least one olefin, comprising a ligand of the general formula (I) - R^1 , R^2 , R^3 selected from the group comprising substituted and non-substituted alkyl, substituted and non-substituted aryl, substituted and non-substituted alkenyl, substituted and non-substituted alkynyl, substituted and non-substituted cycloalkyl, and substituted and non-substituted heterocycles, - wherein R^1 , R^2 and R^3 can each be the same or different, L is selected from a group comprising a sandwich complex, an oxygen group, substituted and non-substituted alkylene or heterocycles, and substituted aryl or heteroaryl; and aryl and heteroaryl is each substituted with groups which contain at least two heteroatoms and are coupled to the Si via the at least two heteroatoms of the substituents, - $n = 1-10$, preferably 1-5, particularly preferably 1, 2, or 3; and - the ligand is coupled to the metal M from the group VIIIb of the periodic table of elements via the Si group.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Hydroformylierung von mindestens einem Olefin umfassend einen Liganden der allgemeinen Formel (I) - R^1 , R^2 , R^3 ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Aryl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkynyl, substituiertes und nicht-substituiertes Cycloalkyl, und substituiertes und nicht-substituiertes Heterocyclen, - wobei R^1 , R^2 und R^3 jeweils das gleiche oder verschiedene sein können, L ist ausgewählt aus einer Gruppe umfassend einen Sandwich-Komplex, eine Sauerstoffgruppe, substituiertes und nicht-substituiertes Alkyl- oder Heterocyclen, und substituiertes Aryl oder Heteroaryl; und Aryl und Heteroaryl ist jeweils substituiert mit Gruppen, die mindestens zwei Heteroatome und über die mindestens zwei Heteroatome der Substituenten mit dem Si über eine oder mehrere Bindungen verbunden sind, - $n = 1-10$, bevorzugt 1-5, insbesondere bevorzugt 1, 2, oder 3; und - der Ligand ist über das Si-Atom mit einem Metall M aus der Gruppe VIIIb des periodischen Elemententafels verbunden.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Figur 1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

und nicht-substituiertes Cycloalkyl, substituierte und nicht-substituierte Heterocyclen, - wobei R^1 , R^2 und R^3 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können, - L ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend einen Sandwich-Komplex, eine Sauerstoffgruppe, substituiertes und nicht-substituiertes Alkylen oder Heteroalkylen, substituiertes Aryl oder Heteroaryl, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils mit mindestens zwei Heteroatome enthaltenden Gruppen substituiert sind und über die mindestens zwei Heteroatome der Substituenten mit dem Si gekoppelt sind, - $n = 1-10$, bevorzugt 1-5, insbesondere bevorzugt 1, 2 oder 3 ist; und - wobei der Ligand über die Si-Gruppe mit dem Metall M aus der Gruppe VIIIb des Periodensystems der Elemente gekoppelt ist.

Katalysator zur Hydroformylierung von Olefinen und dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Hydroformylierung von mindestens einem Olefin nach Anspruch 1, die Verwendung eines solchen Katalysators nach Anspruch 12 und ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen nach Anspruch 14.

Beschreibung

Hydroformylierung ist ein bedeutender industrieller Prozess, bei welcher ein Olefin bzw. Alken mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) zu einem Aldehyd umgesetzt wird. Das Gesamtvolumen von durch Hydroformylierung produzierten Aldehyden beträgt derzeit durchschnittlich über 10 Mio. Tonnen im Jahr.

Für die Mehrzahl der Alkene können mehrere Produkte in Abhängigkeit von der Regioselektivität der Additionsreaktion gebildet werden. Das lineare und verzweigte Produkt werden im Allgemeinen als eine Mischung erhalten, wobei das lineare Produkt für industrielle Anwendungen bevorzugt ist. Die primär entstehenden Aldehyde werden meist zu Alkoholen hydriert, die als Weichmacher für PVC oder als Lösungsmittel dienen oder zu Polymeren weiterverarbeitet werden.

Es gibt derzeit zwei Hauptverfahren zur Hydroformylierung von Alkenen. Ein Verfahren involviert die Verwendung eines Kobaltkatalysators, welches im Allgemeinen für die Herstellung von höheren Aldehyden und Alkoholen mit einer Kettenlänge von $C > 5$ angewendet wird. Da bei mittel- bzw. langkettigen Olefinen die Abtrennung des homogenen Katalysators schwierig ist, wird hierbei auf im Vergleich zu Rhodium billigere Kobaltkatalysatoren zurückgegriffen.

Im Gegensatz dazu werden Liganden-modifizierte Rhodiumkatalysatoren für kurzkettige Olefine verwendet, da hier der Katalysatorkomplex quantitativ abgetrennt werden kann (z.B. Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren). Rhodium katalysierte Hydroformylierungen werden unter relativ milden Bedingungen durchgeführt und werden im Allgemeinen für die Hydroformylierung von Ethen und Propen, aber auch für die Umsetzung von 2-Propen-1-ol zu Butandiol verwendet.

Es gibt einen Bedarf für selektivere und aktivere Katalysatoren zur Bildung von Aldehyden, welche auch für höhere Aldehyde anwendbar sind. Für die Steigerung der Aktivität und der

Selektivität der Hydroformylierung kommt den in den Katalysatorkomplexen verwendeten Liganden spezielle Bedeutung zu.

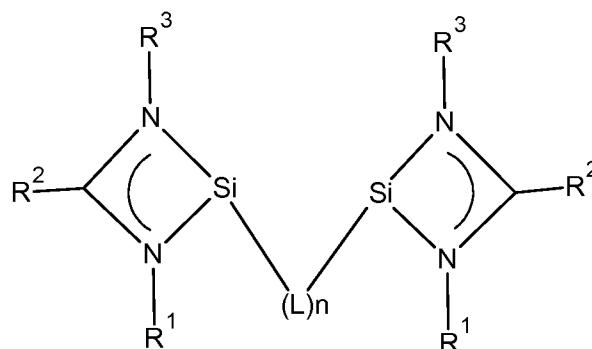
Die Auswahl eines geeigneten Liganden ist entscheidend für die Aktivität und Selektivität der Hydroformylierung. Entsprechend stehen die Synthese und die Koordinationschemie von neuen Liganden im Fokus der Forschung. Vorteilhaft ist, dass die Anzahl von verschiedenen Liganden zur Verwendung in der Hydroformylierung schier unbegrenzt ist. Bisher wurden hauptsächlich Phosphor-, Stickstoff- oder Carbenliganden für die Hydroformylierung, insbesondere für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung verwendet. Phosphine, mit drei an das Phosphoratom gebundenen Alkylgruppen und Phophite, mit drei an das Phosphoratom gebundenen Alkoxygruppen sind von großem Interesse, wobei mit Phosphiten modifizierte Katalysatoren oft eine höhere Aktivität aufweisen. Auch die sterischen Eigenschaften der Liganden sind ein kritischer Parameter hinsichtlich der Regioselektivität der Hydroformylierung.

Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Hydroformylierung gibt es aber nach wie vor einen Bedarf an Katalysatoren, die eine verbesserte Aktivität wie auch eine verbesserte Regioselektivität aufweisen.

Entsprechend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neuartige Katalysatorsysteme für die Hydroformylierung von Olefinen zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird mit einem Katalysator mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Entsprechend wird ein Katalysator für die Hydroformylierung von mindestens einem Olefin bereitgestellt, welcher einen Liganden der allgemeinen Formel (I)



umfasst, wobei

- R^1 , R^2 , R^3 ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Aryl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkynyl, substituiertes und nicht-substituiertes Cycloalkyl, substituierte und nicht-substituierte Heterocyclen,

- wobei R^1 , R^2 und R^3 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können,

- L ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend einen Sandwich-Komplex, eine Sauerstoffgruppe, substituiertes und nicht-substituiertes Alkylen oder Heteroalkylen, substituiertes Aryl oder Heteroaryl, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils mit mindestens zwei Heteroatome enthaltenden Gruppen substituiert sind und über die mindestens zwei Heteroatome der Substituenten mit dem Si gekoppelt sind,

- $n = 1-10$, bevorzugt 1-5, insbesondere bevorzugt 1, 2 oder 3 ist; und

- wobei der Ligand über die Si-Gruppe mit einem Metall M aus der Gruppe VIIIb des Periodensystems der Elemente gekoppelt ist.

Es wird somit ein Katalysator für die Hydroformylierung von Olefinen bereitgestellt, welcher N-heterozyklische Silylene (NHSi)-Liganden umfasst. Die vorliegend als Liganden verwendeten N-heterozyklischen Silylene sind schwerere Analoga der N-heterozyklischen Carbene (NHCs) und besitzen ein freies Elektronenpaar am Silizium, wodurch sie als Liganden für metallkatalysierte Reaktionen fungieren können. Die Besonderheit der N-heterozyklischen Silylene ist, dass sie sowohl als starker σ -Donor als auch als π -Akzeptor wirken, wodurch die elektronischen Eigenschaften am Metallzentrum des Katalysators entscheidend modifiziert werden können.

Die als Liganden zum Einsatz kommenden N-heterozyklischen Silylene sind zweizähnige (bidentate) Liganden. Aufgrund der Zweizähnigkeit wird nur ein Äquivalent des Liganden an das Metallzentrum gebunden und somit liegt eine freie Koordinationsstelle für die Bindung des Olefinsubstrates am katalytischen Zentrum vor.

In einer Ausführungsform wird Cobalt oder Rhodium als Metall M verwendet, wobei Rhodium für die katalysierte homogene Hydroformylierung von besonderer Bedeutung ist.

In einer Variante des vorliegenden Katalysators liegt der Linker L in Form eines Metallocen-Komplexes, d.h. einem Metallocen Komplex aus zwei jeweils substituierten oder nicht-substituierten Cyclopentadien-Anionen gebunden an ein Metallzentrum, vor. Typische

Metallocene sind Ferrocen, Titanocen Dichloride, Vanadocene Dichloride, wobei Ferrocen als Linker L besonders bevorzugt ist.

In einer anderen Variante des vorliegenden Katalysators liegt der Linker L in Form eines Phenyl- oder Pyridin-Ringes, die jeweils mit mindestens zwei ein Heteroatom (zur Kopplung an das Si) enthaltenden Gruppen substituiert sind, vor. Sauerstoff und Stickstoff sind dabei als Heteroatome bevorzugt. Phenyl- und Pyridin-Ring können darüber hinaus auch weitere Substituenten aufweisen.

Im Falle des Phenyl-Ringes als Linker L kann dieser mindestens zwei Substituenten aufweisen, die jeweils ein Sauerstoff-Atom enthalten. Das Sauerstoff-Atom kann dabei direkt am Phenyl-Ring gebunden sein (-O-Phenyl-O-) oder kann in einen Alkylrest eingebaut sein, der an den Phenyl-Ring gebunden ist (z.B. -O-CH₂-Phenyl-CH₂-O-).

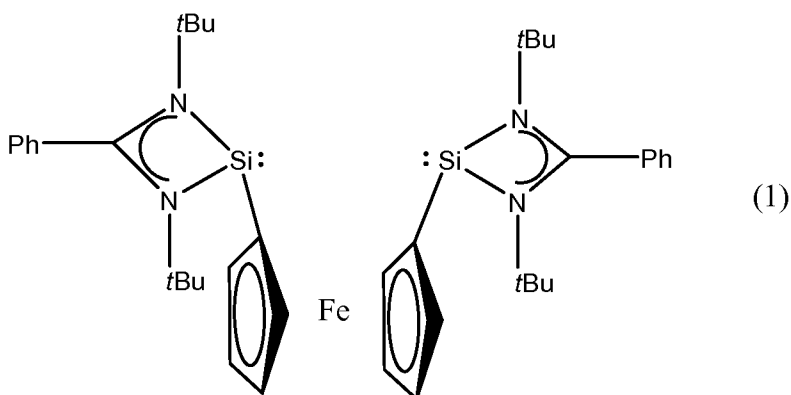
Im Falle eines Pyridin-Ringes als Linker L kann dieser mindestens zwei Substituenten aufweisen, die jeweils ein Stickstoff-Atom enthalten. Das Stickstoff-Atom kann dabei direkt am Pyridin-Ring gebunden sein (z.B. -NH-Pyridin-NH-) oder kann in einen Alkylrest eingebaut sein, der an den Pyridin-Ring gebunden ist (z.B. -NH-CH₂-Pyridin-CH₂-NH-). In einer besonders bevorzugten Variante wird als Linker L ein Pyridin-Ring gemäß -NR_x-Pyridin-NR_x- verwendet, wobei R_x ein C1-C5 Alkyl, bevorzugt ein Methyl, Ethyl oder Propyl, insbesondere ein Ethyl ist.

Die Substituenten R¹, R², R³ des Liganden sind bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Phenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₅-C₆-Heteroaryl, substituiertes und nicht-substituiertes Naphthyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₃-C₁₀ Cycloalkyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₇-C₁₈ Alkylphenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₅-C₇-Cycloalkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₂-C₇-Heteroalkylen.

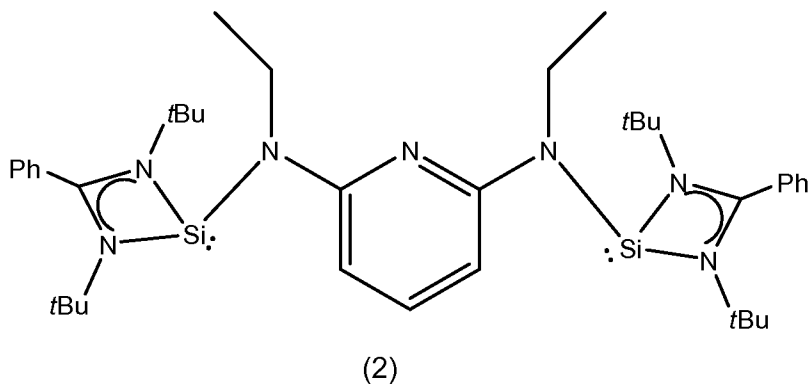
In einer Variante sind die Substituenten R¹, R², R³ des Liganden ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclohexyl, Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, Butenyl oder substituiertes und nicht substituiertes Phenyl.

Dabei sind die Reste t-Butyl, Adamantan und substituiertes und nicht substituiertes Phenyl besonders bevorzugt. Im Falle eines substituierten Phenyls sind die Substituenten bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Propyl oder Isopropyl.

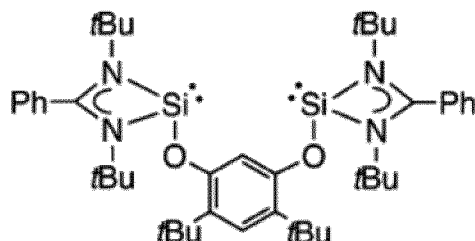
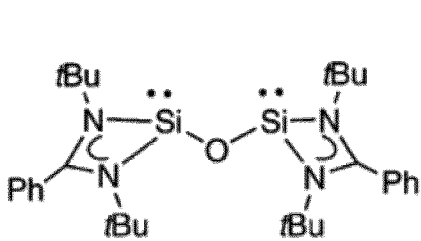
- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsvariante weist der NHSi Ligand des vorliegenden Katalysators die folgende Struktur auf:

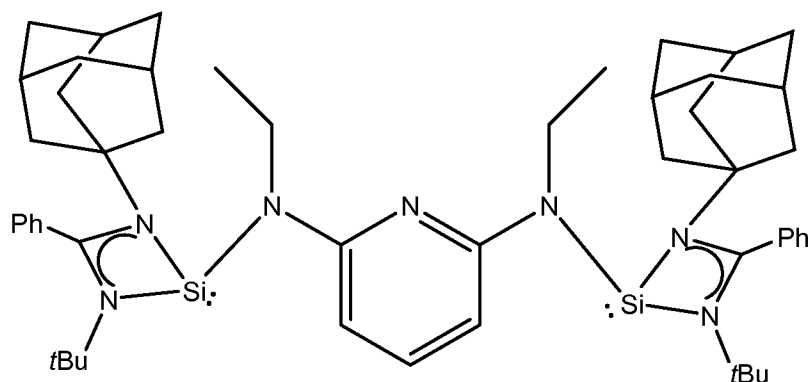


- 10 In weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst der NHSi-Ligand des vorliegenden Katalysators eine der folgenden Strukturen:



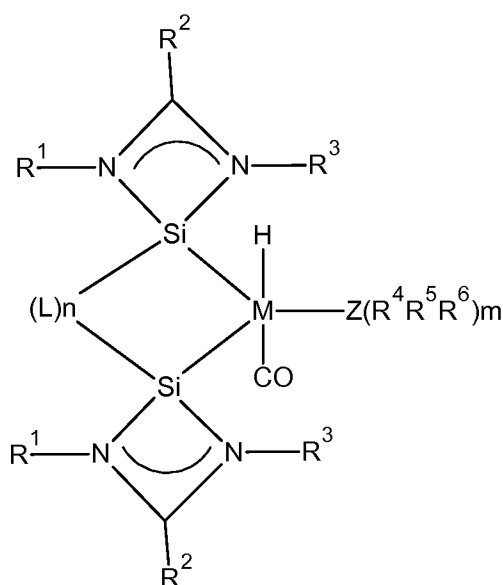
15





(5)

Vorliegend bildet sich bei der Vermischung von Ligand und Metall unter Synthesegasbedingungen bevorzugt ein Komplex in Form eines Metallcarbonylhydrids der allgemeinen Formel (II) aus



wobei

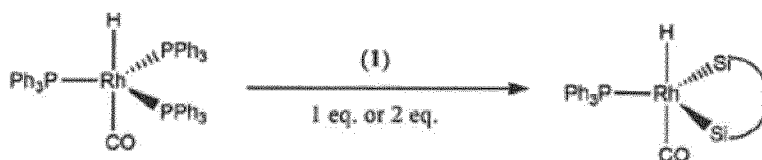
- L, R¹, R², R³ und M die obige Bedeutung aufweisen,
- Z ein nicht-metallisches Element der Gruppe Va des Periodensystems der Elemente oder ein CO-Ligand ist,
- R⁴, R⁵, R⁶ ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Aryl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkynyl, substituiertes und nicht-substituiertes Cycloalkyl, substituierte und nicht-substituierte Heterocyclen,
- wobei R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können, und
- m = 0-3, bevorzugt 3 ist.

Im Falle des Komplexes der allgemeinen Struktur (II) ist Z insbesondere Phosphor oder Stickstoff, wobei Phosphor besonders bevorzugt ist.

- 5 Die Gruppen R^4 , R^5 , R^6 sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Phenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_5 - C_6 -Heteroaryl, substituiertes und nicht-substituiertes Naphthyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_3 - C_7 Cycloalkyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_7 - C_{18} Alkylphenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_2 - C_7 -Heteroalkylen.

In einer besonders bevorzugten Variante sind die Gruppen R^4 , R^5 , R^6 ausgewählt aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes Phenyl.

- 15 In einer Variante wird der vorliegende Metallocarbonylhydrid-Komplex durch Umsetzung von $HRh(CO)(PPh_3)_3$ in Analogie zu der folgenden Reaktionsgleichung erhalten:



- 20 Wie aus der obigen Reaktionsgleichung entnehmbar, werden die Phosphin-Liganden durch den zweizähligen (bidentaten) Silylen-Liganden substituiert. Die Silylen-Liganden als Chelat-Liganden weisen eine hohe Komplexbildungskonstante auf und können einzählige Liganden leicht substituieren. Bei der obigen Komplexbildungsreaktion verbleibt ein Phosphin-Ligand am Metall-Zentrum, wodurch die Möglichkeit der Koordination des Olefins an den Silylen-modifizierten Rhodium-Komplex erhöht wird, da der Phosphin-Ligand durch das Olefin substituiert werden kann.

- 30 Wie oben erwähnt, können die einzelne Substituenten R^1 - R^6 jeweils substituiert oder nicht-substituiert vorliegen.

Der Begriff „substituiert“ in Verwendung mit „Alkyl“, „Alkenyl“, „Aryl“, etc., bezeichnet die Substitution eines oder mehrerer Atome, in der Regel H-Atome, durch einen oder mehrere der

folgenden Substituenten, bevorzugt durch einen oder zwei der folgenden Substituenten: Halogen, Hydroxy, geschütztes Hydroxy, Oxo, geschütztes Oxo, C₃-C₇-Cycloalkyl, bicyclisches Alkyl, Phenyl, Naphtyl, Amino, geschütztes Amino, monosubstituiertes Amino, geschütztes monosubstituiertes Amino, disubstituiertes Amino, Guanidino, geschütztes Guanidino, ein heterozyklischer Ring, ein substituierter heterozyklischer Ring, Imidazolyl, Indolyl, Pyrrolidinyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Acyl, C₁-C₁₂-Acyloxy, Acryloyloxy, Nitro, Carboxy, geschütztes Carboxy, Carbamoyl, Cyano, Methylsulfonylamino, Thiol, C₁-C₁₀-Alkylthio und C₁-C₁₀-Alkylsulfonyl. Die substituierten Alkylgruppen, Arylgruppen, Alkenylgruppen, können einmal oder mehrfach substituiert sein und bevorzugt 1- oder 2-mal, mit denselben oder unterschiedlichen Substituenten.

Der Begriff „C₁-C₁₂-Alkyl“ bezeichnet Reste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, s-Butyl, t-Butyl, Amyl, t-Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, und ähnliche. Bevorzugte C₁-C₁₂-Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, Isobutyl, s-Butyl und Isopropyl.

Beispiele für die oben substituierten Alkylgruppen schließen 2-Oxo-prop-1-yl, 3-Oxo-but-1-yl, Cyanomethyl, Nitromethyl, Chlormethyl, Hydroxymethyl, Tetrahydropyranyloxymethyl, Trityloxymethyl, Propionyloxymethyl, Aminomethyl, Carboxymethyl, Allyloxycarbonylmethyl, Allyloxycarbonylaminomethyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, t-Butoxymethyl, Acetoxymethyl, Chlormethyl, Brommethyl, Iodmethyl, Trifluormethyl, 6-Hydroxyhexyl, 2,4-Dichlor(n-butyl), 2-Aminopropyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 2-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 1-Iodethyl, 2-Iodethyl, 1-Chlorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 1-Brompropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 1-Fluorpropyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 1-Iodpropyl, 2-Iodpropyl, 3-Iodpropyl, 2-Aminoethyl, 1-Aminoethyl, N-Benzoyl-2-Aminoethyl, N-Acetyl-2-Aminoethyl, N-Benzoyl-1-Aminoethyl, N-Acetyl-1-Aminoethyl und ähnliche ein.

Beispiele für die oben substituierten Alkenylgruppen schließen Styrolyl, 3-Chlor-propen-1-yl, 3-Chlor-buten-1-yl, 3-Methoxy-propen-2-yl, 3-Phenyl-buten-2-yl, 1-Cyano-buten-3-yl und ähnliche ein. Die Stereoisomerie ist nicht wesentlich und alle Stereoisomere können für ein jeweiliges substituiertes Alkenyl verwendet werden.

Der Begriff „Alkynyl“, wie hier verwendet, bezeichnet bevorzugt einen Rest der Formel R-C≡C-, insbesondere ein „C₂-C₆-Alkynyl“. Beispiele für C₂-C₆-Alkynyle schließen ein: Ethinyl, Propinyl, 2-Butinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, Vinyl sowie Di- und Tri-ine von geraden und verzweigten Alkylketten.

Der Begriff „Aryl“, wie hierin verwendet, bezeichnet bevorzugt aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Phenyl, Benzyl, Naphthyl, oder Anthryl. Substituierte Arylgruppen sind Arylgruppen, die, wie oben definiert, mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sind.

5

Der Begriff „Cycloalkyl“ umfasst bevorzugt die Gruppen Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Adamantan.

10

Der Begriff "Cycloalkenyl" umfasst bevorzugt substituierte oder nicht-substituierte cyclische Gruppen wie Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. Auch werden vom dem Begriff "Cycloalkenyl" cyclische Gruppen mit konjugierten Doppelbindungen wie z.B. Cyclohexadiene abgedeckt.

15

Der Begriff "Alkenyl" umfasst im Sinne der vorliegenden Anmeldungen Gruppen mit einer oder mehreren Doppelbindungen, wobei die Doppelbindungen auch in konjugierter Form vorliegen können, wie z.B. Butadiene.

20

Der Begriff „Heteroaryl“ bedeutet ein heterozyklisches aromatisches Derivat, das ein fünfgliedriges oder sechsgliedriges Ringsystem mit 1-4 Heteroatomen, wie etwa Sauerstoff, Schwefel und/oder Stickstoff hat, insbesondere Stickstoff, entweder alleine oder zusammen mit Schwefel oder Sauerstoff-Ringatomen. Beispiele für Heteroaryle schließen Pyridinyl-, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Pyrrolo, Furano, Oxazolo, Isooxazolo, Phthalimido, Thioazolo und ähnliches ein. Der Begriff „substituiertes Heteroaryl“ bezeichnet das oben beschriebene Heteroaryl, welches beispielsweise mit einem oder mehreren und bevorzugt ein oder zwei Substituenten substituiert ist, die wie oben beschrieben sind.

25

Der Begriff „C₇-C₁₈-Alkylphenyl“ bezeichnet eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe, die an einer beliebigen Position innerhalb der Alkylkette durch ein Phenylrest substituiert ist. Die Definition schließt die Gruppen der Formel -Phenyl-Alkyl-, -Alkyl-Phenyl- und Alkyl-Phenyl-Alkyl- ein. Beispiele für „C₇-C₁₈-Alkylphenyl“ schließen Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenyl(n-propyl), 4-Phenylhexyl, 3-Phenyl(n-amyl), 3-Phenyl(s-butyl) und ähnliche ein. Bevorzugte C₇-C₁₈-Alkylphenylgruppen sind alle der bevorzugten, hierin beschriebenen Alkylgruppen, in Kombination mit einer Phenylgruppe. Der Begriff „substituiertes C₇-C₁₈-Alkylphenyl“ bezeichnet eine C₇-C₁₈-Alkylphenyl-Gruppe, wie oben beschrieben, bei der der Alkylrest und/oder der Phenylrest durch eine der oben als Substituenten definierten Gruppen substituiert ist.

35

Der Begriff „C₃-C₇-Cycloalkyl“ umfasst die Gruppen Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

Der Begriff „C₅-C₇-Cycloalkenyl“ bezeichnet einen 1,2 oder 3-Cyclopentenylring, einen 1,2,3 oder 4-Cyclohexenylring oder einen 1,2,3,4 oder 5-Cycloheptenylring. Die Bezeichnung „substituiertes C₅-C₇-Cycloalkenyl bezeichnet einen C₅-C₇-Cycloalkenylring, wie oben
5 beschrieben, der durch ein C₁-C₁₂-Alkylrest, Halogen, Hydroxy, geschütztes Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, Trifluormethyl, Carboxy, geschütztes Carboxy, Oxo, geschütztes Oxo, monosubstituiertes Amino, geschütztes monosubstituiertes Amino, disubstituiertes Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Amino oder geschütztes Amino substituiert ist.

10 Der Begriff "Alkylen" bezeichnet eine Gruppe -(CRaRb)_x-, wobei Ra,Rb H oder eine der oben genannten Substituenten sein kann und $x \geq 1$ ist, wobei $x = 1, 2$ oder 3 bevorzugt sind.

Der Begriff "Heteroalkylen" bezeichnet eine Alkylen-Gruppe, in der mindestens ein C-Atom durch ein Heteroatom wie N oder O ersetzt ist.

15 Wie bereits mehrfach erwähnt, wird der vorliegende Katalysator zur Hydroformylierung von Olefinen verwendet. Die in der Hydroformylierung verwendeten Olefine sind unter anderem Styrol oder C₃-C₁₅ Olefine, bevorzugt C₇-C₁₂ Olefine, wie 1-Okten oder 1-Dodecen. Von weiterer industrieller Bedeutung sind auch funktionalisierte Olefine wie Allylalkohole,
20 Alkenylether, Alkenylester oder auch konjugierte Olefine.

Die Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart des (in situ gebildeten) erfindungsgemäßen Katalysators wird bevorzugt bei einem Druck zwischen 10 und 100 bar, bevorzugt zwischen 20 und 70 bar, insbesondere bevorzugt zwischen 30 und 50 bar, und einer Temperatur
25 zwischen 50 und 150°C, bevorzugt zwischen 50 und 100°C durchgeführt.

In einer Ausführungsvariante umfasst die Hydroformylierungsreaktion folgende Schritte:

- Bereitstellen eines Reaktionsgemisches aus mindestens einem NHSi-Liganden und
30 mindestens einem Metall-Precursor in einem geeigneten Lösungsmittel und Zugabe von mindestens einem Substrat zur Hydroformylierung in einem geeigneten Reaktionsreaktor, bevorzugt unter Inertgas-Atmosphäre;

- Zugabe von Synthesegas (aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff) zu dem
35 Reaktionsgemisch im Reaktionsreaktor; und

- Durchführung der Hydroformylierungsreaktion bei einer Temperatur zwischen 50 und 100°C und einem Druck zwischen 10 und 50 bar, bevorzugt 30 und 50 bar.

Als Lösungsmittel werden bevorzugt aromatische Lösungsmittel wie Toluol, Benzol oder o, m, p - Xylol verwendet.

In einer noch weitergehenden Variante umfasst die Hydroformylierungsreaktion die Schritte:

- Vorbereitung des Reaktionsgemisches: Die Vorbereitung des Reaktionsgemisches erfolgte unter Standard Schlenk Techniken. Der Metall-Precursor und der entsprechende Ligand wurden eingewogen. Dazu wurde frisch destilliertes Substrat und Lösungsmittel hinzugegeben. In einer Variante wurde als Lösungsmittel Toluol und als Substrat Styrol verwendet.

- Inertisierung des Reaktors: Die Hydroformylierungen wurden in einem 100 mL Edelstahl Autoklaven durchgeführt. Der Reaktor wurde eine Stunde bei 110 °C ausgeheizt und anschließend jeweils 3x evakuiert und mit Stickstoff gespült.

- Befüllen des Reaktors mit dem Reaktionsgemisch: Das Reaktionsgemisch wurde mittels einer Spritze unter Stickstoff Gegenstrom bei Reaktionstemperatur eingespritzt.

- Einstellung der Verfahrensbedingungen: Nach der Befüllung des Reaktors wurde der Reaktor geschlossen. Der Reaktor wurde mit Synthesegas befüllt, wobei der Druck 30 bar betrug. Der Verbrauch an Synthesegas wird über einen Massenflussregler kontrolliert, sodass während der Reaktionszeit isobare Bedingungen vorliegen. Die Reaktionstemperatur beträgt bei allen Reaktionen zwischen 50 °C und 100 °C.

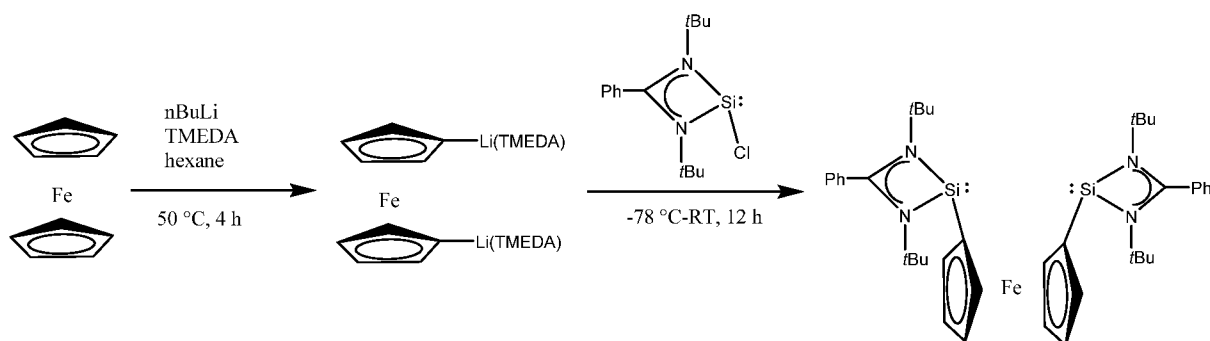
- Probennahme und Analyse: Proben zur Bestimmung des Umsatzes und der Katalysatoraktivität wurden in regelmäßigen Zeitabständen genommen, mit Aceton verdünnt und gaschromatographisch untersucht.

In einer Variante des vorliegenden Hydroformylierungsverfahrens wird der Katalysator aus dem Liganden und einem das Metall enthaltenden Vorläuferkomplexes in situ in der Reaktionsmischung gebildet, wobei bevorzugt 3 eq. Ligand und 0.01 mmol Metall verwendet werden.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung des Katalysezyklus einer Rhodium-katalysierten Hydroformylierung.

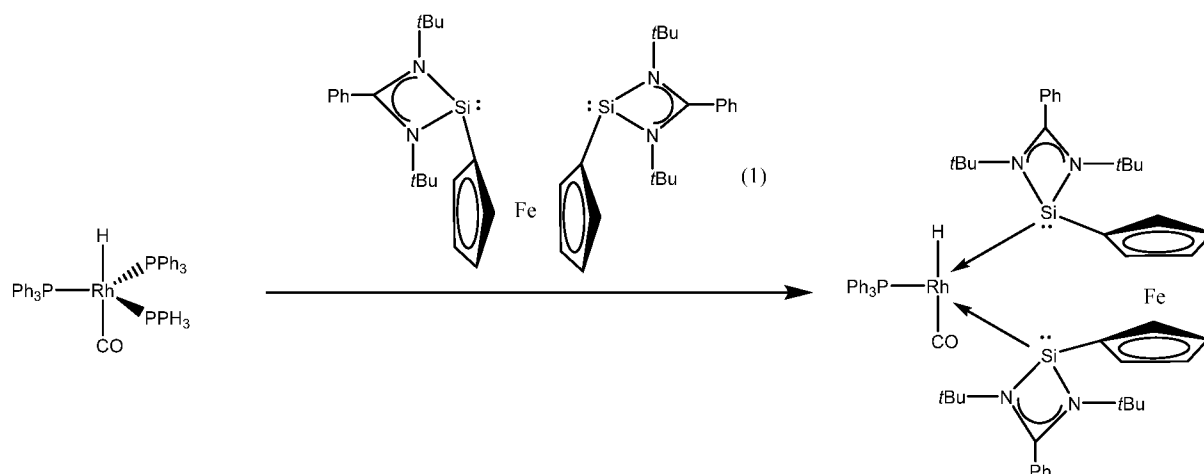
Ausführungsbeispiel 1: Herstellen eines ersten NHSi-Liganden (1)



Alle Experimente wurden mit Standard Schlenk Techniken durchgeführt mit trockenem Stickstoff als Inertgas. Zu einer Lösung aus Hexan (10 mL) mit Ferrocen (600 mg, 3,23 mmol) und TMEDA (937 mg, 8,06 mmol) wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1,6 M n-Butyllithium (4,23 mL, 6,77 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Hierzu wurde eine Lösung aus dem Chlorosilylen (1,9 g, 6,45 mmol) in Toluol (30 mL) über 5 Minuten hinzuge tropft. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die tief roten Kristalle von (1) wurden in Pentan bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

^1H -NMR (400.13 MHz, C_6D_6 , 298K, ppm): δ = 1.16 (s, 36 H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 4.51 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.5$ Hz, 4 H, FeCH), 4.72 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.5$ Hz, 4 H, FeCH), 6.92- 7.07 (m, 10 H, arom. H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, C_6D_6 , 298K, ppm) δ = 31.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 53.0 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 70.9 (FeCH), 72.7 (FeCH), 84.6 (SiC), 128.9, 129.4, 130.5, 134.9 (arom. C), 160.4 (NCN); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (79.49 MHz, C_6D_6 , 298K, ppm) δ = 43.3;

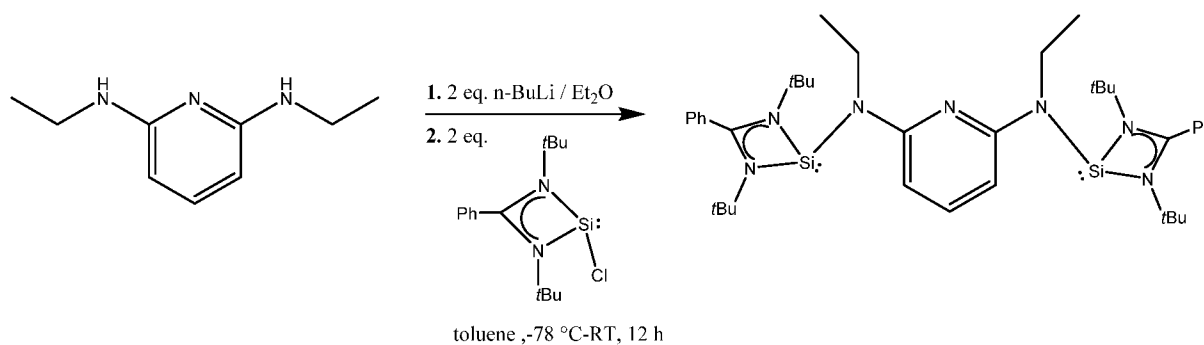
Charakterisierung des entsprechenden Rhodium-Komplexes $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$:



- 5 Der Rhodium-Precursor Tris(triphenylphosphin)hydridocarbonyl-Rhodium (I) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und der NHSi Ligand **(1)** wurden in äquimolaren Verhältnis in 0,5 mL C_6D_6 gelöst. Eine Orangefärbung wurde unverzüglich festgestellt. NMR Ergebnisse belegen die Bildung des Rhodium-Komplexes $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\mathbf{1})$.
- 10 ^1H -NMR (200 MHz, THF-d_8 , 298 K, ppm): $\delta = -9.43$ (ps t: 1H, $^1J(\text{H},\text{Rh})$ and $^2J(\text{H},\text{P}) = 11.4$ Hz) (P Kopplung sichtbar), 0.87 (s, 18 H, 2 x $\text{H-}^t\text{Bu-N}$), 1.29 (s, 18 H, 2 x $\text{H-}^t\text{Bu-N}$), 4.15 (m, 8 H, 4 x H-Ferrocene), 7.03-7.70 (m, 55 H, H-PPh_3 + m, 10 H, H-Ph). ^{31}P -NMR (81 MHz, THF, 298 K, ppm): $\delta = -5.4$ (s, P-PPh_3) (Freier Ligand), 44.7 (d, $^1J(\text{P},\text{Rh}) = 98.7$ Hz).
- 15 Bei Zugabe eines Überschusses des NHSi Liganden wurde ebenfalls der Rhodium-Komplex $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)$ gebildet, wobei überschüssiger Ligand nicht umgesetzt wurde.

Ausführungsbeispiel 2: Herstellen eines zweiten NHSi Liganden (2)

20



¹H-NMR (400.13 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): symmetrisches Konformer: δ = 1.16 (s, 36H, NC(CH₃)₃), 1.63 (t, ³J (H,H) = 6.9 Hz, 6 H, NCH₂-CH₃), 3.77 (q, ³J (H,H) = 6.9 Hz, 4 H, NCH₂-CH₃), 6.87-7.09 (m, 10 H, arom. C-H), 7.34-7.50 (m, 3 H, arom. C-H py.). asymmetrisches Konformer: δ = 1.14 (s, 36H, NC(CH₃)₃), 1.55 und 1.68 (t, ³J (H,H) = 6.9 Hz, 6 H, NCH₂-CH₃), 3.71 und 4.62 (q, ³J (H,H) = 6.9 Hz, 4 H, NCH₂-CH₃), ¹³C{¹H}-NMR (100,61 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): symmetrisches Konformer: δ = 16.9 (NCH₂-CH₃), 31.6 (NC(CH₃)₃), 31.9 (NCH₂-CH₃), 52.9 (NC(CH₃)₃), 101.8 (3,5-C_{arom.} py), 127.6 (C_{arom.}), 128.5 (C_{arom.}), 129.3 (C_{arom.}), 129.3 (C_{arom.}), 129.4 (C_{arom.}), 130.0 (C_{arom.}), 130.5 (C_{arom.}), 130.5 (C_{arom.}), 134.7 (C_{arom.} quaternäres Ph), 136.9 (4-C_{arom.} py), 161.2 (2,6-C_{arom.} py), 161.4 (NCN). asymmetrisches Konformer: δ = 18.0 und 16.0 (NCH₂-CH₃), 31.4 und 31.5 (NC(CH₃)₃), 36.8 und 43.9 (NCH₂-CH₃), 53.3 (NC(CH₃)₃), 103.0 und 103.9 (3,5-C_{arom.} py), 134.0 und 134.5 (C_{arom.} quaternäres Ph), 136.4 (4-C_{arom.} py). ²⁹Si{¹H}-NMR (79,49 MHz, C₆D₆, 298 K, ppm): symmetrisches Konformer: δ = -14.9. asymmetrisches Konformer: δ = -13.8 und -17.1.

Ausführungsbeispiel 3: Hydroformylierung

Vorbereitung des Reaktionsgemisches:

In einem 100 mL Schlenkkolben wurde der Rhodium-Precursor HRh(CO)(PPh₃)₃ (0,01 mmol, 9,188 mg, 1 eq.) und der NHSi-Ligand (1) (3 eq.) vorgelegt und in frisch destillierten Toluol (0,434 mol, 40,0 g) gelöst. Anschließend wurde frisch destilliertes Styrol (0,038 mol, 4,0 g, 3800 eq.) hinzugegeben.

Experimentelle Durchführung für die Hydroformylierung von Styrol:

In einem 100 mL Edelstahl Autoklaven wurde die Hydroformylierung durchgeführt. Vor Zugabe des Reaktionsgemisches wurde der Reaktor bei 110 °C für eine Stunde ausgeheizt und anschließend jeweils 3x evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach Abkühlung auf Reaktionstemperatur wurde das Reaktionsgemisch mittels einer Spritze unter Stickstoff Gegenstrom in den Reaktor injiziert. Anschließend wurde dem Reaktor ein Reaktionsdruck von 30 bar Synthesegas (1:1 Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid) bei einer Rührgeschwindigkeit von 200 rpm aufgeprägt und nach Erreichen des Reaktionsdruckes die Rührgeschwindigkeit auf 1200 rpm erhöht. Um isobare Reaktionsbedingungen zu erreichen wurde umgesetztes Synthesegas mittels eines Massenflussreglers hinzudosiert. Proben wurden mit Aceton verdünnt und gaschromatografisch analysiert.

Figur 1 illustriert einen katalytischen Zyklus eines Rhodium-Katalysators mit einem zweizähnigen Liganden. Beginnend mit der trigonalen-bipyramidalen Hydrid-Spezies 6, welche in situ gemäß obiger Reaktionsgleichung erzeugt wird. Die Bildung des aktiven Komplexes 7 wird durch den Abgang eines Triphenylphosphin-Liganden initiiert. Die π -Koordination des Alkens an den ungesättigten Rhodium-Komplex 7 führt zur Bildung des Komplexes 8, der durch Wanderung des Hydrids zum korrespondierenden Rhodium-Alkyl-Komplex 9. Nach Koordination eines zusätzlichen CO-Moleküls unter Ausbildung des Komplexes 10 wird CO in die Rhodium-Alkyl-Bindung unter Ausbildung des Rhodium-Acyl-Komplexes 11 eingeführt. Durch die Zugabe von Wasserstoff, was zur Bildung des Komplexes 12 führt wird der Aldehyd 12 abgetrennt und des aktive Rhodium-Hydrid Komplex 7 wird regeneriert.

Zur Bewertung der Katalysatoraktivität mit dem erfindungsgemäßen zweizähnigen Liganden (in der Tabelle mit (1) bezeichnet) wurde die Hydroformylierung von Styrol im Vergleich zu einem häufig verwendeten zweizähnigen Phosphinliganden XantPhos untersucht. Hierbei wurde als Kennzahl die "turn over frequency" (TOF) verwendet, welche die Anzahl der katalytischen Zyklen des Katalysators pro Zeiteinheit beschreibt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 für verschiedene Temperaturen gezeigt.

Ligand	Temperatur T [°C]	TOF* [1/h]
(1)	50	83
XantPhos	50	32
(1)	80	2621
XantPhos	80	646
(1)	100	9075
XantPhos	100	3007

Tabelle 1: TOF-Werte für die Hydroformylierung von Styrol mit zweizähnigen Liganden bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 40 g Toluol, 4 g Styrol, n_{Rh} 0,01 mmol, n_{ligand} = 3 eq, p = 30 bar, rpm = 1200. TOF bestimmt nach 60 min bei 50°C, nach 30 min bei 80°C und bei 100°C nach 10 min.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich wurde die TOF bei allen Temperaturen bei Verwendung des erfindungsgemäßen zweizähnigen NHSi Liganden (1) gegenüber XantPhos verdreifacht, was

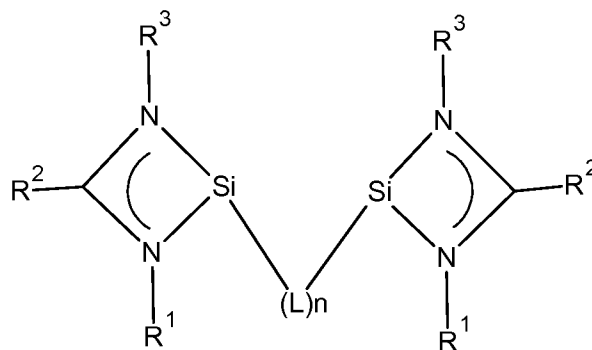
auf eine deutliche Aktivitätssteigerung hinweist. Auch bleibt der Katalysator bei hohen Temperaturen stabil.

Patentansprüche

1. Katalysator für die Hydroformylierung von mindestens einem Olefin

umfassend

einen Liganden der allgemeinen Formel (I)



wobei

- R^1 , R^2 , R^3 ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Aryl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkynyl, substituiertes und nicht-substituiertes Cycloalkyl, substituierte und nicht-substituierte Heterocyclen,

- wobei R^1 , R^2 und R^3 jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können,

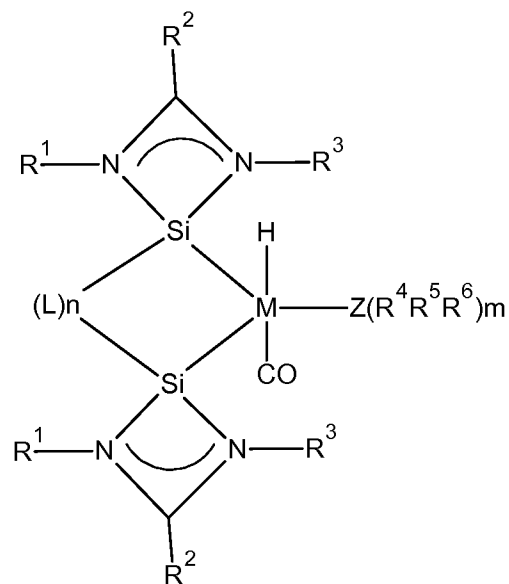
- L ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend einen Sandwich-Komplex, eine Sauerstoffgruppe, substituiertes und nicht-substituiertes Alkylen oder Heteroalkylen, substituiertes Aryl oder Heteroaryl, wobei Aryl und Heteroaryl jeweils mit mindestens zwei Heteroatome enthaltenden Gruppen substituiert sind und über die mindestens zwei Heteroatome der Substituenten mit dem Si gekoppelt sind,

- $n = 1-10$, bevorzugt 1-5, insbesondere bevorzugt 1, 2 oder 3 ist; und

- wobei der Ligand über die Si-Gruppe mit dem Metall M aus der Gruppe VIIIb des Periodensystems der Elemente gekoppelt ist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M Co oder Rh ist.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass L als ein Sandwich-Komplex in Form eines Metallocen-Komplexes, insbesondere Ferrocen, vorliegt.
- 5 4. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass L in Form eines Phenyl- oder Pyridin-Ringes vorliegt, wobei der Phenyl- oder Pyridin-Ring jeweils mit mindestens zwei Heteroatome, bevorzugt Sauerstoff oder Stickstoff, enthaltenden Gruppen substituiert sind.
- 10 5. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 ausgewählt sind aus einer Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Phenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_5 - C_6 -Heteroaryl, substituiertes und nicht-substituiertes Naphthyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_3 - C_{10} Cycloalkyl, substituiertes und
15 nicht-substituiertes C_7 - C_{18} Alkylphenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C_2 - C_7 -Heteroalkylen.
6. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 ausgewählt sind aus einer Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Cyclohexyl, Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, Butenyl, Adamantan oder Phenyl.
20
7. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 , R^3 ausgewählt sind aus einer Gruppe umfassend t-Butyl, Adamantan und substituiertes und nicht substituiertes Phenyl.
25
8. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Ligand und Metall eine Komplex der allgemeinen Formel (II)



bilden, wobei

- L, R¹, R², R³ und M die obige Bedeutung aufweisen,

- Z ein nicht-metallisches Element der Gruppe Va des Periodensystems der Elemente oder ein CO-Ligand ist,

- R⁴, R⁵, R⁶ ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Aryl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes Alkynyl, substituiertes und nicht-substituiertes Cycloalkyl, substituierte und nicht-substituierte Heterocyclen,

- wobei R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils gleich oder verschieden voneinander sein können,

und

- m = 0- 3, bevorzugt 3 ist.

9. Katalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Z Phosphor oder Stickstoff ist.

10. Katalysator nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴, R⁵, R⁶ ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, substituiertes und nicht-substituiertes Phenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₅-C₆-Heteroaryl, substituiertes und nicht-substituiertes Naphthyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₃-C₇ Cycloalkyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₇-C₁₈ Alkylphenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₅-C₇-Cycloalkenyl, substituiertes und nicht-substituiertes C₂-C₇-Heteroalkylen.

11. Katalysator nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 , R^5 , R^6 ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend substituiertes und nicht-substituiertes Phenyl.

12. Verwendung eines Katalysators nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Hydroformylierung von Olefinen.

13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Hydroformylierung von Styrol und C3-C15 Olefinen, bevorzugt C7-C12 Olefinen wie 1-Okten oder 1-Dodecen.

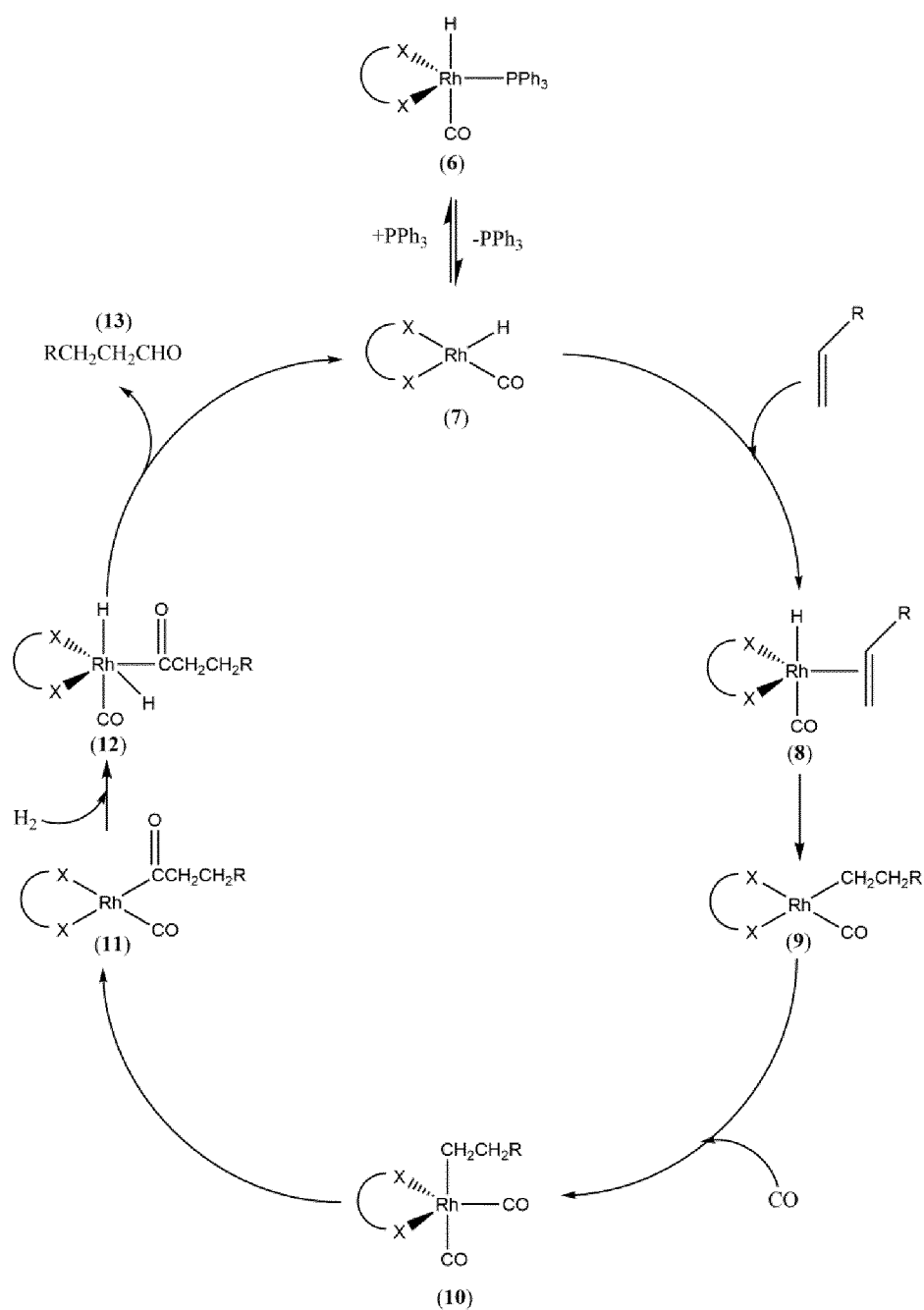
14. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 11 umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines Reaktionsgemisches aus mindestens einem NiHs-Liganden nach einem der Ansprüche 1-6 und mindestens einem Metall-Precursor in einem geeigneten Lösungsmittel und Zugabe von mindestens einem Substrat zur Hydroformylierung in einem geeigneten Reaktionsreaktor, bevorzugt unter Inertgas-Atmosphäre;

- Zugabe von Synthesegas aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu dem Reaktionsgemisch im Reaktionsreaktor; und

- Durchführung der Hydroformylierungsreaktion bei einer Temperatur zwischen 50 und 100°C und einem Druck zwischen 30 und 50 bar.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 11 aus dem Liganden und einem das Metall enthaltenden Vorläuferkomplexes in situ in der Reaktionsmischung gebildet wird.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/058800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F17/02 C07C45/50 C07F7/10
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/299099 A1 (TOLLESON GINETTE STRUCK [US] ET AL) 3 December 2009 (2009-12-03) See, e.g. claims 1-7	1-15
A	----- Dan E Hendriksen ET AL: "Selective Rhodium-Catalyzed Hydroformylation with the Tri- and Tetraphosphine Ligands (CH ₃) ₃ P(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ , Formation of Rh[Si(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃](CO) via CH ₃ -Si Bond Cleavage and Structure of This Rh(I)-Si Bonded Complex", Organometallics, 1 January 1989 (1989-01-01), pages 1153-1157, XP55379461, Retrieved from the Internet: URL: http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/om00107a004 the whole document -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2017

Date of mailing of the international search report

16/08/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/058800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009299099	A1	03-12-2009	
		CN 102046642 A	04-05-2011
		EP 2291387 A2	09-03-2011
		ES 2393337 T3	20-12-2012
		US 2009299099 A1	03-12-2009
		WO 2009154677 A2	23-12-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07F17/02 C07C45/50 C07F7/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2009/299099 A1 (TOLLESON GINETTE STRUCK [US] ET AL) 3. Dezember 2009 (2009-12-03) See, e.g. claims 1-7 -----	1-15
A	Dan E Hendriksen ET AL: "Selective Rhodium-Catalyzed Hydroformylation with the Tri- and Tetraphosphine Ligands (CH ₃) ₃ Si(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃ , Formation of Rh[Si(CH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₃](CO) via CH ₃ -Si Bond Cleavage and Structure of This Rh(1)-Si Bonded Complex", Organometallics, 1. Januar 1989 (1989-01-01), Seiten 1153-1157, XP55379461, Gefunden im Internet: URL: http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/om00107a004 das ganze Dokument -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. August 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/08/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Menchaca, Roberto

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/058800

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2009299099	A1	03-12-2009	CN	102046642 A	04-05-2011
			EP	2291387 A2	09-03-2011
			ES	2393337 T3	20-12-2012
			US	2009299099 A1	03-12-2009
			WO	2009154677 A2	23-12-2009
