



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 04 034 T2 2006.10.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 485 392 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 04 034.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/06456

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 723 671.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/078444

(86) PCT-Anmeldetag: 04.03.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 25.09.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 15.12.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 15.03.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.10.2006

(51) Int Cl.⁸: C07F 9/6574 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

363725 P 11.03.2002 US

(73) Patentinhaber:

Union Carbide Chemicals & Plastics Technology
Corp., Danbury, Conn., US

(74) Vertreter:

Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR

(72) Erfinder:

PENG, Wei-Jun, Hurrican, WV 25526, US; BRYANT,
Robert, David, South Charleston, WV 25309, US

(54) Bezeichnung: BISPHOSPHIT-LIGANDE FÜR CARBONYLIERUNGSVERFAHREN

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 eingelebt, 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.

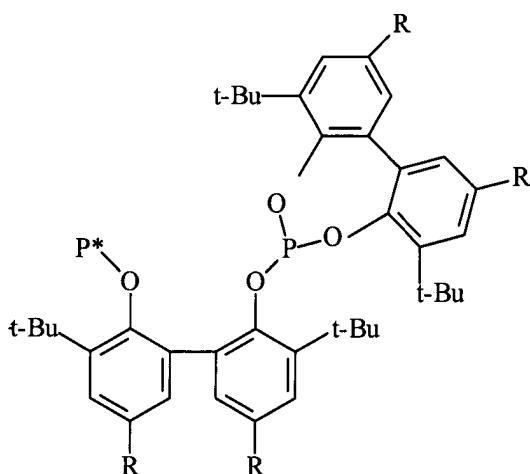
Beschreibung**Hintergrund der Erfindung**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf eine neue Organophosphorzusammensetzung, deren Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung in von einem Übergangsmetallkomplex katalysierten Reaktionen. Bevorzugt bezieht sich diese Erfindung auf eine neue Organophosphorzusammensetzung und deren Verwendung in von Übergangsmetallphosphorligandenkomplexen katalysierten Carbonylierungsverfahren, bevorzugt Hydroformylierungsverfahren.

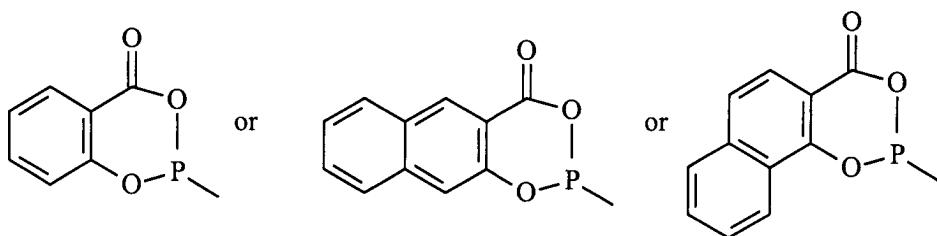
[0002] Carbonylierungsverfahren, die auf die Herstellung von oxygenierten Produkten ausgerichtet sind, sind allgemein bekannt und schließen im Allgemeinen eine Reaktion einer organischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und häufig einem dritten Reaktionspartner, bevorzugt Wasserstoff, ein. Siehe z. B. J. Falbe, „New Syntheses With Carbon Monoxide“, Springer Verlag, New York, 1980. Solche Verfahren können die Carbonylierung von organischen Verbindungen, wie z. B. Olefinen, Acetylenen, Alkoholen und aktivierten Chloriden, mit Kohlenmonoxid und optional entweder Wasserstoff, Alkohol, Amin oder Wasser einschließen, ebenso wie Ringschlußreaktionen funktioneller ungesättigter Verbindungen, z. B. ungesättigter Amide mit Kohlenmonoxid. Eine größere Klasse bekannter Carbonylierungsverfahren umfasst die Hydroformylierung einer olefinischen Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, um oxygenierte Produkte herzustellen, wie z. B. Aldehyde, gefolgt von der Reduktion, wenn es gewünscht ist, der Aldehyde zu Alkohol; oder einer reduktiven Aminierung des Aldehyds zu Amin; oder einer Oxidation des Aldehyds zu Carbonsäure; oder einer Aldolisierung des Aldehyds, gefolgt von einer Oxidation zu Hydroxysäure. Amine und oxygenierte Produkte, wie z. B. Alkohole, Carbonsäuren und Hydroxysäuren, finden in einer Vielzahl von Anwendungen Verwendung, einschließlich als Lösemittel, oberflächenaktive Mittel, Monomere für die Herstellung von Polymeren und als Zwischenprodukte bei der Synthese von Pharmazeutika oder anderen industriellen Chemikalien.

[0003] Von Carbonylierungsverfahren ist es bekannt, dass sie durch Metallligandenkomplezkatalysatoren, insbesondere Gruppe-VIII-Übergangsmetallphosphorligandenkomplezkatalysatoren vereinfacht werden. Repräsentativer Stand der Technik, der eine Vielzahl von Hydroformylierungskatalysatoren verschiedener Triorganophosphin-, Triorganophosphit-, Diorganophosphit- und Bisphosphitliganden offenbart, kann in den folgenden Referenzen gefunden werden: US 3,527,809; US 4,599,206; US 4,748,261 und WO A1-02/00670. Nachteilhafterweise weisen viele der Übergangsmetallphosphorligandenkomplexe, die für Carbonylierungsverfahren offenbart sind, nur eine mittlere oder eine niedrige Aktivität für interne Olefine auf und eine unerwünschte Isomerisierung von α -Olefinen mit langen Ketten zu internen Olefinen. Darüber hinaus können die Liganden, die im Stand der Technik offenbart sind, nicht leicht fein eingestellt werden, um eine hohe Selektivität für das gewünschte Hydroformylierungsprodukt zu ergeben.

[0004] In jüngerer Zeit offenbarte D. Selent et al. in Angewandte Chemie Int. Ed., 2001, 40, Nr. 9., 1696-1698, dass unsymmetrische Bidentatphosphorliganden der Formel I, die hierin unten gezeigt ist, bei der Hydroformylierung interner Olefine verwendbar sind.



[0005] In der Formel I stellt jedes „t-Bu“ eine tertiäre Butyleinheit dar, jedes R ist gleich und ist entweder ein tert.-Butyl- oder Methoxy (-OCH₃)-Substituent, und P* ist eine phosphorhaltige Einheit, ausgewählt aus einer der folgenden drei Formeln:



[0006] Obwohl diese Liganden des Standes der Technik ausreichend aktiv für eine Hydroformylierung von endständigen oder internen Olefinen sind, erzielen diese eine unakzeptabel niedrige Selektivität von normalen (N)-zu Iso (I)-Produkten, wie es durch einen N:I molares Verhältnis von typischerweise nur 2/1 bis 4/1 gemessen wird, wenn normale Aldehyde die gewünschten Produkte sind. Mit solch einer niedrigen N:I-Selektivität ist die Ausbeute des gewünschten normalen Produktes ebenfalls unakzeptabel niedrig, mit bis zu ungefähr 75 Mol-%, wenn entweder interne oder endständige Olefine als Substrate verwendet werden. Diesen Liganden des Standes der Technik fehlt es auch an Isomerisierungsselektivität, wenn 3-Penten-1-ol als ein Substrat verwendet wird, wobei 6-Hydroxyhexanal mit weniger als ungefähr 70 Mol.-% Ausbeute hergestellt wird. 6-Hydroxyhexanal ist ein Vorläufer für Caprolactam, welches selbst für die Herstellung von Nylon-6 verwendet wird.

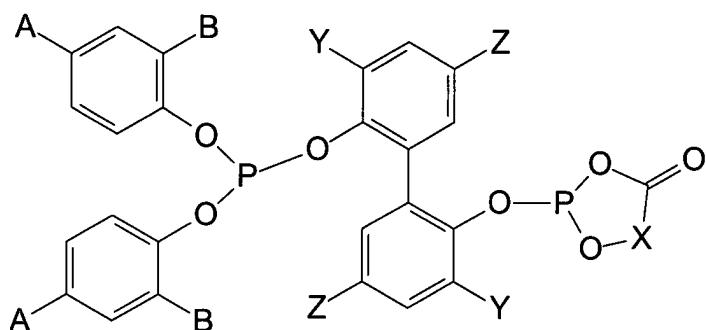
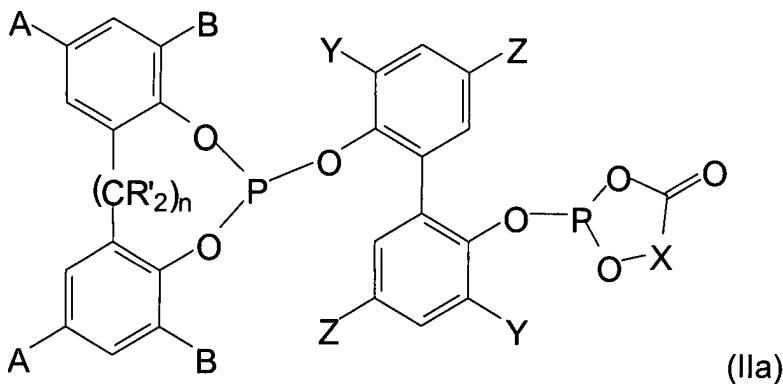
[0007] Botteghi et al. offenbaren in dem Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 143(1999) 311-323 die Verwendung von bestimmten Diphosphhitliganden in Hydroformylierungskatalysatoren.

[0008] US-A-5,874,641 und WO-A-9514659 offenbaren ebenfalls Diphosphhitliganden.

[0009] In Hinblick auf das Obengenannte besteht immer noch eine Nachfrage in der Fachwelt, um neue Phosphorliganden zu finden, die eine verbesserte Aktivität, eine verbesserte Isomerisierungsselektivität, eine verbesserte Einfachheit für das Feineinstellen der Selektivität und eine verbesserte Stabilität in Carbonylierungsverfahren, bevorzugt Hydroformylierungsverfahren, bereitzustellen.

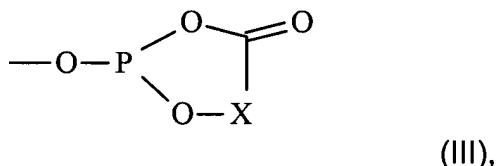
Zusammenfassung der Erfindung

[0010] In einem ersten Aspekt stellt diese Erfindung eine neue Organophosphorzusammensetzung bereit, ausgewählt aus der Gruppe von Zusammensetzungen, die durch die generischen Formeln IIa und IIb hier unten dargestellt sind:



worin jedes A und Z unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Ha-

logen, monovalenten Hydrocarbylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten; jedes B und Y unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Arylresten, tertiären Alkylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten, unter der Voraussetzung, dass wenigstens ein B oder wenigstens ein Y ein Tri(hydrocarbyl)silylrest ist; jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, monovalenten Alkyl- und monovalenten Arylresten; n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus zweibindigen Alkyl- und Arylresten und substituierten Derivaten davon. Für die Zwecke dieser Erfindung soll der Teil der Formel IIa oder IIb, der die Struktur III, die hierin unten gezeigt ist, hat:

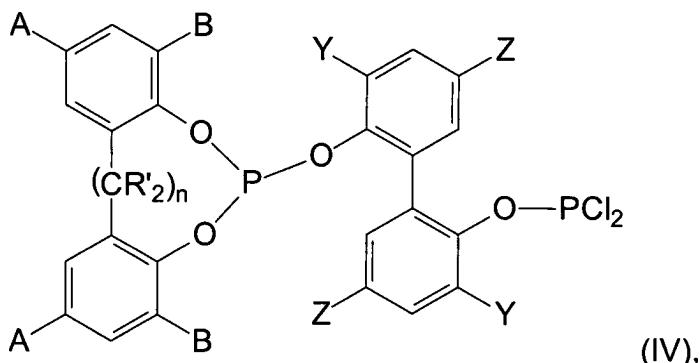


als eine „Phosoxophit“-Einheit bezeichnet werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Phosphoratom in einer konventionellen Phosphitkonfiguration mit einem der Sauerstoffatome hat, das außerdem an eine Carbonyleinheit (-C=O) gebunden ist. Dementsprechend soll die neue Phosphorverbindung dieser Erfindung hier im Weiteren als eine „Phosoxophit“-Zusammensetzung bezeichnet werden.

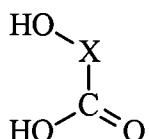
[0011] Die neue Phosoxophitzusammensetzung dieser Erfindung findet als ein Ligand in Katalysator- und Katalysatorvorläuferzusammensetzungen Anwendung, die in Carbonylierungsverfahren, bevorzugt Hydroformylierungsverfahren, verwendet werden. Vorteilhafterweise stellt die neue Phosoxophitzusammensetzung einen Carbonylierungskatalysator mit größerer Aktivität, verbesserter Isomerisierungsselektivität und verbesserter Einfachheit für eine Feineinstellungsselektivität bereit, verglichen mit Carbonylierungskatalysatoren des Standes der Technik. In bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung können Ausbeuten an 6-Hydroxyhexanal durch die Hydroformylierung von 3-Penten-1-ol mit mehr als ungefähr 80 Mol-% erhalten werden. Darüber hinaus kann das molare Verhältnis des normalen zum Isoproduct N:I, das bei der Hydroformylierung entweder interner oder endständiger Olefine erreicht wird, signifikant durch die Verwendung der neuen Zusammensetzung dieser Erfindung als Ligand verbessert werden, verglichen mit Liganden des Standes der Technik. Als ein weiterer Vorteil bei der Hydroformylierung endständiger Olefine kann eine unerwünschte Isomerisierung der endständigen Olefine zu internen Olefinen ebenfalls signifikant durch die Verwendung des Liganden der neuen Zusammensetzung dieser Erfindung verringert werden.

[0012] Hier im Weiteren soll die Beschreibung spezifisch bestimmte synthetische Verfahren, die sich auf die Formel IIa beziehen, beschreiben, jedoch soll solch eine Beschreibung nicht speziell darauf beschränkt sein. Dementsprechend sollen solche Verfahrensbedingungen, die für die Formel IIa beschrieben sind, ebenfalls und vollständig anwendbar auf die Formel IIb zutreffen, mit der Ausnahme, dass die verbrückenden Atome oder die Bindung, die die zwei Phenylringe verbindet, die die Substituenten A und B in der Formel IIa haben, in jeder Verfahrensanwendung, die sich auf die Formel IIb bezieht, fehlen.

[0013] In einem zweiten Aspekt ist diese Erfindung ein neues synthetisches Verfahren zur Herstellung der Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa, umfassend das In-Kontakt-Bringen einer Dichlorobisphosphit-Zusammensetzung, dargestellt durch die folgende Formel IV:



worin A, B, R¹, n, Y und Z wie hier oben in Zusammenhang mit Formel IIa definiert sind, mit einer Hydroxysäure, dargestellt durch die folgende Formel V:



(V),

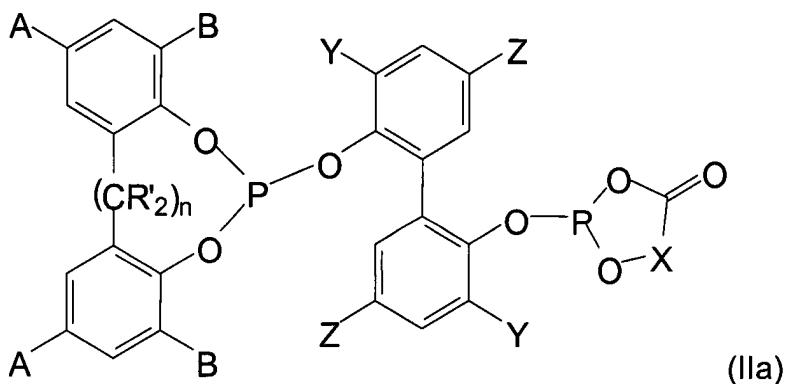
worin X ausgewählt ist, wie hier zuvor beschrieben, aus Alkyl- und Arylzweibindigen Resten und substituierten Derivaten davon, wobei das In-Kontakt-Bringen der Zusammensetzung IV mit der Zusammensetzung V unter Reaktionsbedingungen ausgeführt wird, die ausreichen, um eine Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa herzustellen. Das zuvor genannte synthetische Verfahren dieser Erfindung stellt vorteilhaft und wirksam die neue Phosoxophitzusammensetzung IIa her, die hier zuvor gezeigt ist. Die Zusammensetzung der Formel IIb kann in einer analogen Weise hergestellt werden.

[0014] In einem dritten Aspekt stellt diese Erfindung eine neue Zusammensetzung eines Komplexkatalysators oder eines Komplexkatalysatorvorläufers bereit, enthaltend ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall, gebunden an wenigstens ein Molekül eines Phosoxophitliganden der Formel IIa oder IIb wie hier zuvor, wobei das Übergangsmetall optional darüber hinaus an ein Kohlenmonoxid, einen Wasserstoff oder sowohl an ein Kohlenmonoxid wie auch an einen Wasserstoff gebunden ist. In einem vierten und hierauf bezogenen Aspekt stellt diese Erfindung eine Lösung eines Komplexkatalysators oder eine Lösung eines Komplexkatalysatorvorläufers, eine Zusammensetzung eines Komplexkatalysators oder eines -katalysatorvorläufers, die ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall, gebunden an wenigstens einen Phosoxophitliganden enthält und optional einen freien Phosoxophitliganden enthält; wobei die gebundenen und freien Phosoxophitliganden durch die Formel IIa oder IIb wie hier zuvor dargestellt sind; und wobei optional das Gruppe-VIII-Übergangsmetall außerdem an ein Kohlenmonoxid, einen Wasserstoff oder sowohl an ein Kohlenmonoxid als auch ein Wasserstoff gebunden ist. Die neue Katalysator- oder Katalysatorvorläuferzusammensetzung und die neuen Lösungen davon finden insbesondere bei Carbonylierungsverfahren, bevorzugt Hydroformylierungsverfahren, Verwendung. Unerwarteterweise stellt der neue Carbonylierungskatalysator dieser Erfindung einen aktiveren und stärker selektiven Carbonylierungskatalysator bereit, verglichen mit Carbonylierungskatalysatoren des Standes der Technik.

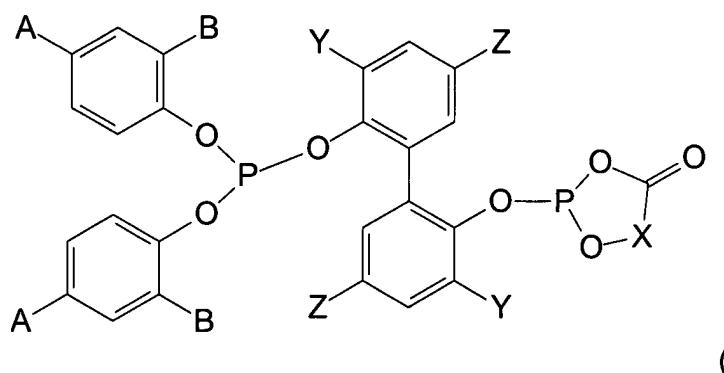
[0015] In einem fünften Aspekt stellt diese Erfindung ein neues Carbonylierungsverfahren bereit, umfassend das In-Kontakt-Bringen einer organischen Verbindung, die in der Lage ist, mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Gruppe-VIII-Übergangsmetall-Phosoxophitligandenkomplex-Katalysators carbonyliert zu werden, wobei der Phosoxophitligand durch die Formel IIa oder IIb wie hier zuvor dargestellt wird, das In-Kontakt-Bringen unter Carbonylierungsbedingungen durchgeführt wird, die ausreichen, um die entsprechende carbonylierte organische Verbindung herzustellen. Das neue Carbonylierungsverfahren dieser Erfindung, einschließlich eines bevorzugten Hydroformylierungsverfahrens dieser Erfindung, findet bei der Herstellung von verwendbaren organischen Zwischenprodukten, Lösungsmitteln und Monomeren Verwendung. Caprolactam, welches bei der Herstellung von Nylon-6 verwendet wird, ist ein solches verwendbares organisches Monomer, das unter Verwendung des Carbonylierungskatalysators und dem bevorzugten Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung hergestellt werden kann.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0016] In einem ersten Aspekt betrifft die hierin beschriebene Erfindung eine vollständig neue Klasse von Organophosphorverbindungen, auf die hierin im Weiteren als „Phosoxophit“-Zusammensetzungen Bezug genommen wird, welche durch die folgende generische Formel IIa oder IIb hier im Weiteren dargestellt wird:



oder



worin jedes A und Z unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, monovalenten Hydrocarbylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten; jedes B und Y unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Arylresten, tertiären Alkylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten, unter der Voraussetzung, dass wenigstens ein B oder wenigstens ein Y ein Tri(hydrocarbyl)silylrest ist; X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus zweibindigen Alkyl- und Arylresten und substituierten Derivaten davon, jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, monovalenten Alkyl- und monovalenten Arylresten; und n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist. Bevorzugt ist jedes A und Z unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Aralkyl, alicyclischen, Alkoxy-, Aryloxy-, Hydrocarbylcarbonyl [-C(O)R²] und Hydrocarbylcarboxy [-OC(O)R²]-Resten (worin R² ein monovalenten Hydrocarbylrest ist) und Trihydrocarbylsilylresten, wobei die organischen, Hydrocarbyl- und Tri(hydrocarbyl)silylreste bevorzugt von 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome haben; weiter bevorzugt ausgewählt aus Chlor, Brom, Jod, ebenso wie aus Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, alicyclischen, Hydrocarbylcarbonyl-, Hydrocarbylcarboxy- und Tri(hydrocarbyl)silylresten, wobei die zuvor genannten Hydrocarbyl- und Tri(hydrocarbyl)silylreste von 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome haben. Speziell veranschaulichende monovalente Reste, die durch A und Z dargestellt sind, schließen ohne Beschränkung als Alkylreste ein: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, Neopentyl, sec-Amyl, t-Amyl, Isooctyl, t-Octyl, 2-Ethylhexyl, Isononyl, Isodecyl, Octadecyl und ähnliche; Arylreste schließen ein Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und ähnliche; Aralkylreste schließen ein Benzyl, Phenylethyl und ähnliche; Alkarylreste schließen ein Tollyl, Xylyl, Dimethylphenyle, Diethylphenyle, Trimethylphenyle, Triethylphenyle, p-Alkylphenyle und ähnliche; alicyclische Reste schließen ein Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl, 1-Methylcyclohexyl und ähnliche; Alkoxyreste schließen ein Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxys, Pentoxy und ähnliche; Aryloxyreste schließen ein Phenoxy, Naphthoxy und ähnliche; Hydrocarbylcarbonylreste schließen ein Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl und ähnliche; Hydrocarbylcarboxyreste schließen ein Tri(methyl)acetoxy, Tri(ethyl)acetoxy, Tri(phenyl)acetoxy und ähnliche; und Tri(hydrocarbyl)silylreste schließen Tri(methyl)silyl, Tri(ethyl)silyl, Tri(phenyl)silyl, und ähnliche. Am meisten bevorzugt ist jedes A unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Isoamyl, tert.-Amyl, tert.-Octyl, Methoxy, Acetyl [CH₃C(O)-], Propionyl [CH₃CH₂C(O)-] und Trimethylacetoxy [(CH₃)₃C-C(O)O-]-Resten. Am meisten bevorzugt ist jedes Z unabhängig voneinander ausgewählt aus tert.-Butyl, tert.-Amyl, tert.-Octyl, Tri(methyl)silyl, Tri(ethyl)silyl, Xylylen, Dimethylphenylen (bevorzugter 2,6-Dimethylphenyl), Diethylphenylen, Trimethylphenylen (bevorzugter 2,4,6-Trimethylphenyl), und Trimethylacetoxy.

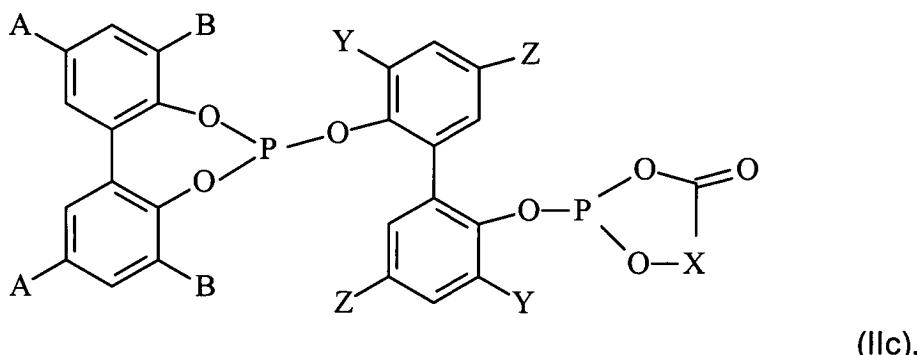
[0017] Die B- und Y-Substituenten der Formel IIIa und IIIb sind jeweils unabhängig voneinander ausgewählt aus Arylresten, tertiären Alkylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten, mit der Voraussetzung, dass wenigstens

ein B oder wenigstens ein Y ein Tri(hydrocarbyl)silylrest ist. Bevorzugt ist jedes B und Y unabhängig voneinander ausgewählt aus tertären Alkylresten, Aryl- und Alkarylresten, die keine Substituenten an dem Aryl in Orthoposition haben und Tri(hydrocarbyl)silylresten, wobei die zuvor genannten Reste von 3 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome haben, unter der Voraussetzung, dass wenigstens ein B oder wenigstens ein Y ein Tri(hydrocarbyl)silylrest ist. Geeignete Beispiele von tertären Alkylresten schließen ohne Beschränkung ein tert.-Butyl, t-Amyl, t-Octyl und ähnliche; Arylreste schließen ein Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und ähnliche; Alkarylreste schließen ein Toly1, Yy1yl, Diethylphenyle, Trimethylphenyle, Triethylphenyle, p-Alkylphenyle und ähnliche; und Tri(hydrocarbyl)silylreste schließen ein Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triphenylsilyl, Triisopropylsilyl und ähnliche. Weiter bevorzugt ist jedes B unabhängig voneinander ausgewählt aus tert.-Butyl, Trimethylsilyl, Phenyl, Dimethylphenylen (bevorzugt 3,5-Dimethylphenyl), und Trimethylphenylen (bevorzugt 3,4,5-Trimethylphenyl)-Resten, in Übereinstimmung mit der Voraussetzung, die erwähnt wurde. Weiter bevorzugt ist jedes Y unabhängig voneinander ausgewählt aus tert.-Butyl- und Trimethylsilylresten, in Übereinstimmung mit der Voraussetzung, die erwähnt wurde. Als eine bevorzugte Voraussetzung sind bevorzugt wenigstens zwei der kombinierten B's und Y's Tri(hydrocarbyl)silylreste. Als eine weitere bevorzugte Voraussetzung sind beide B's Tri(hydrocarbyl)silylreste oder beide Y's Tri(hydrocarbyl)silylreste.

[0018] Optional kann jeder der zuvor genannten Reste, der mit A, B, Y und Z in Zusammenhang gebracht wird, substituiert sein, wobei das Wort „substituiert“ irgendeinen Substituenten umfasst, d. h. Halogen-, Nitro-, Amino-, Cyano-, Trifluormethyl-, Hydroxy-, Sulfonyl-, Sulfinyl- und irgendeine Klasse eines organischen Substituenten (z. B. Alkyl, Aryl, Alkoxy, Amido, Acyl, Carboxyloxy, Oxycarbonyl, Tri(hydrocarbyl)silyl, Ether, Phosponyl und Thionyl), der die Formel oder deren katalytische oder stabilisierende Eigenschaften nicht stört.

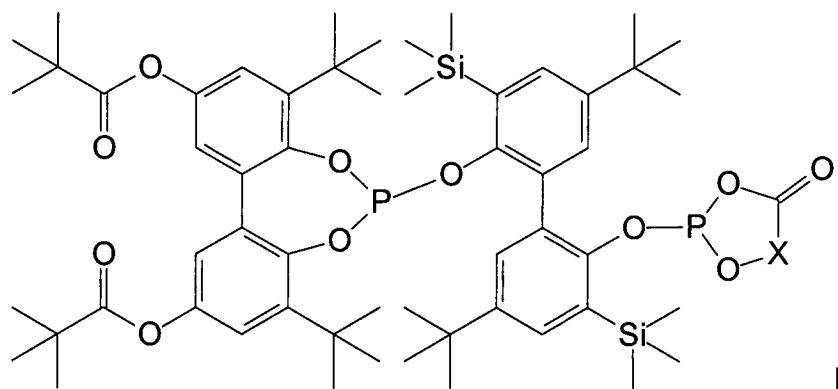
[0019] Außerdem kann bei den Formeln X irgendein zweibindiger Alkyl- oder Arylrest sein, der ein Ringsystem mit dem Phosoxophitfragment, das in III gezeigt ist, und den Formel IIa und IIb bilden kann. Typischerweise enthält X irgendeinen zweibindigen Arylrest mit zwei benachbarten Bindestellen (z. B. 1,2-Aryl oder 2,3-Aryl usw.), so dass ein 6-gliedriger Phosoxophitring gebildet wird. Alternativ kann X ein zweibindiger Alkylrest aus 1 bis ungefähr 3 Kohlenstoffatomen (ausschließlich der Kohlenstoffatome in subsidiären Substituenten, die eine Zahl von 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome haben können) sein, so dass ein 5-, 6-, oder 7-gliedriger Ring gebildet wird. Subsidiäre Substituenten schließen z. B Halogen-, Nitro-, Cyano-, Alkoxy-, C₁₋₂₀-Alkylgruppen und -C(O)R³, worin R³ ein Wasserstoff oder ein C₁₋₂₀-Alkylgruppe ist, ein, solange wie der Substituent die gewünschten Eigenschaften der Phosoxophitzusammensetzung nicht stört. Veranschaulichende zweibindige Alkyl- und Arylreste, dargestellt die Formel X, schließen ohne Beschränkung Methylen (-CH₂-), Ethylen (-CH₂CH₂-), 1,3-Propylen (-CH₂CH₂CH₂-), 1,2-Phenylen (-C₆H₄-), 1,2-Naphthylen (-C₁₀H₆-), 2,3-Naphthylen (-C₁₀H₆-), 3,5-Dichlor-1,2-phenylen, 3,5-Dibrom-1,2-phenylen, 3-Iod-5-methyl-1,2-phenylen, 3,5-Diisopropyl-1,2-phenylen, 3,5,6-Trichlor-1,2-phenylen, 3-Phenyl-1,2-phenylen, 1,1-Diethyl-1,1-methylen, 1,1-Cyclohexyliden, 1,1-Cycloheptylidien, 3-Isopropyl-6-methyl-1,2-phenylen und ähnliche ein. Weiter bevorzugt ist X ausgewählt aus zweibindigen 1,1-Alkyl-, 1,2-Alkyl-, 1,2-Phenylen-, 1,2-Naphthylen- und 2,3-Naphthylenresten und substituierten Derivaten davon, weiter bevorzugt aus den halogen- und alkylsubstituierten Derivaten davon.

[0020] In Bezug auf die Formel IIa kann jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, monovalenten Alkyl- und monovalenten Arylresten, bevorzugt Wasserstoff, monovalenten C₁₋₆-Alkyl- und Phenylresten. Am meisten bevorzugt ist jedes R¹ ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl- und Ethylresten; und n ist gleich 0, 1 oder 2. Wenn n gleich 0 ist, gibt es keine Kohlenstoffatome, die die zwei Phenylreste verbrücken, die die Substuenten A und B haben, und somit sind die Ringe über eine einzelne C-C-Bindung verknüpft, so dass sie ein Biphenylringssystem bilden. Weiter bevorzugt ist n gleich 1 und die Zusammensetzung ist durch die Formel IIc dargestellt:

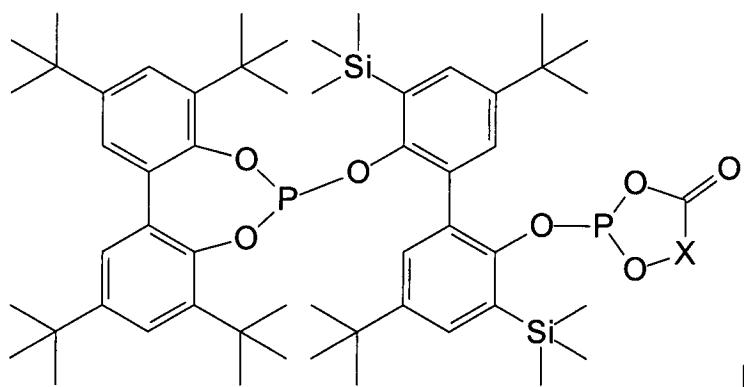


worin A, B, Y, Z und X wie hier zuvor beschrieben sind.

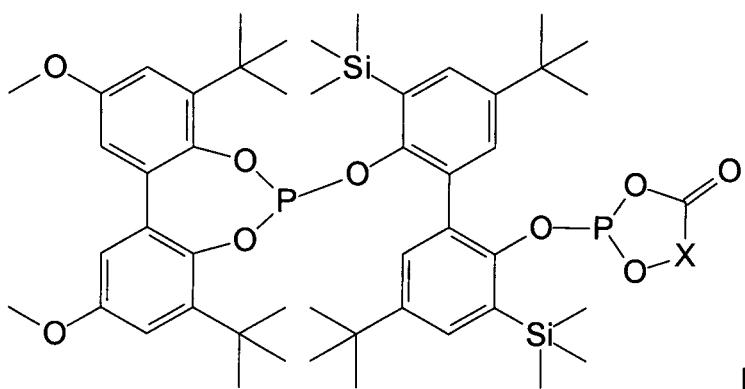
[0021] Weiter bevorzugt ist die Phosoxophitzusammensetzung dieser Erfindung ausgewählt aus den folgenden Spezies:



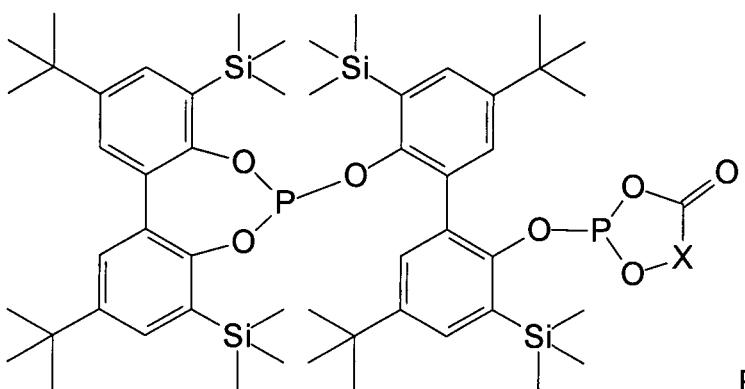
Phosoxophit A



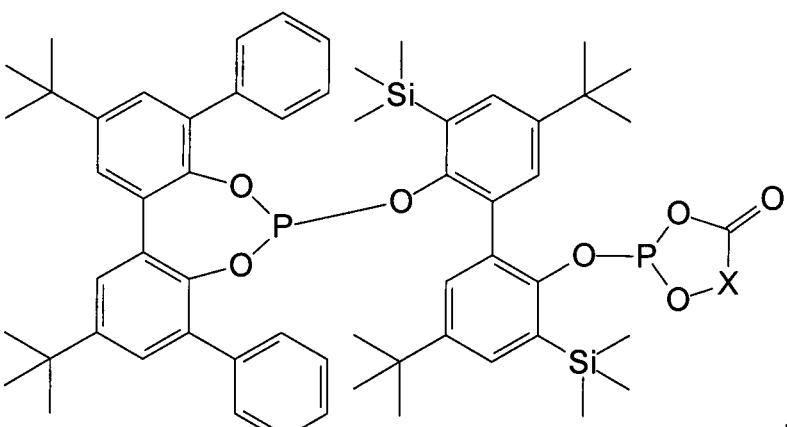
Phosoxophit B



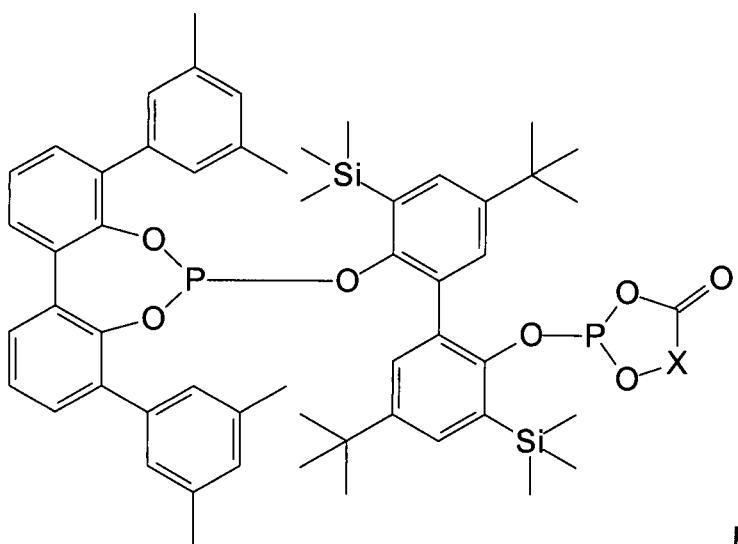
Phosoxophit C



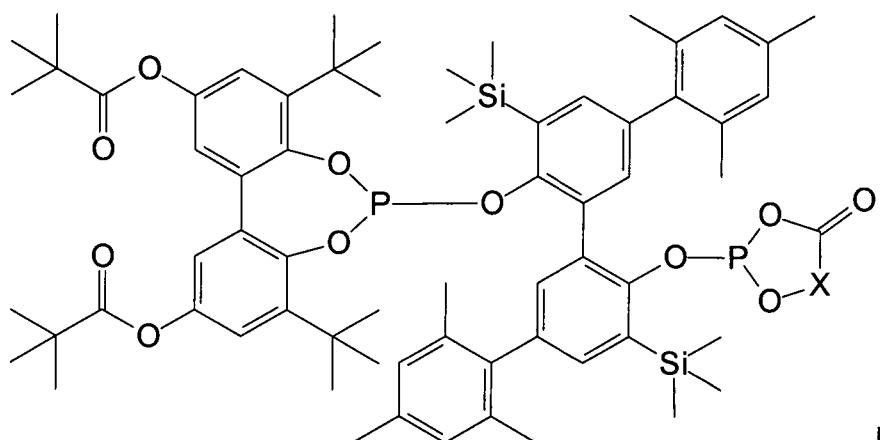
Phosoxophit D



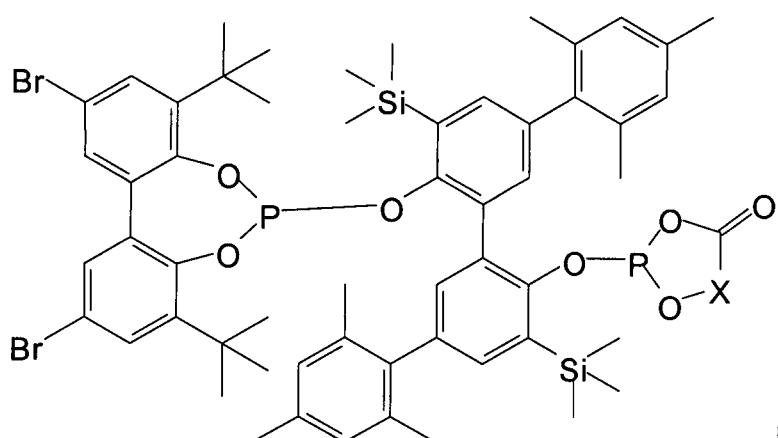
Phosoxophit E



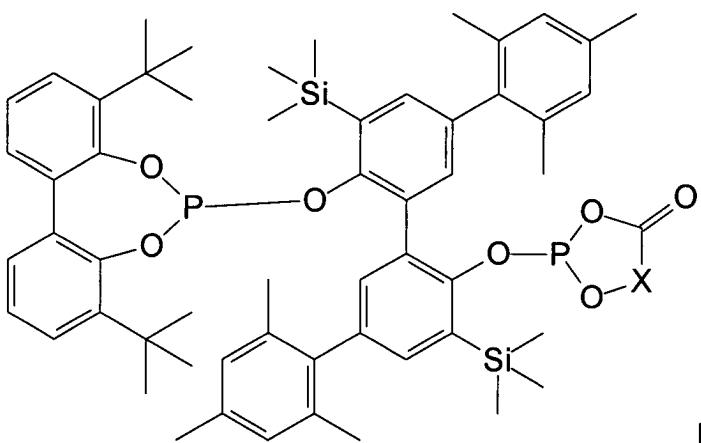
Phosoxophit F



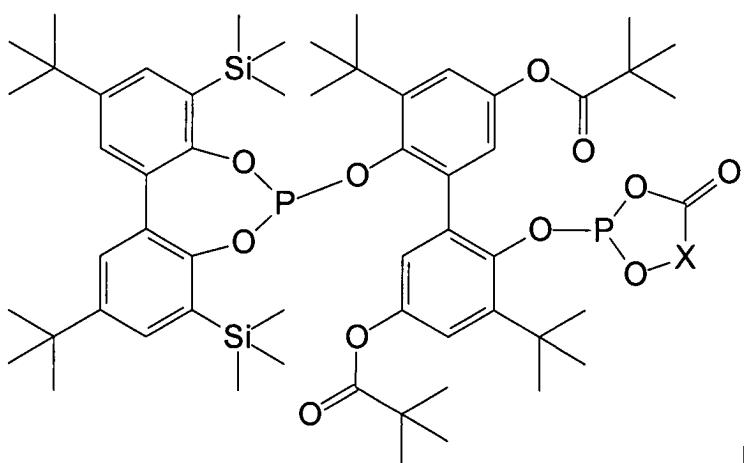
Phosoxophit G



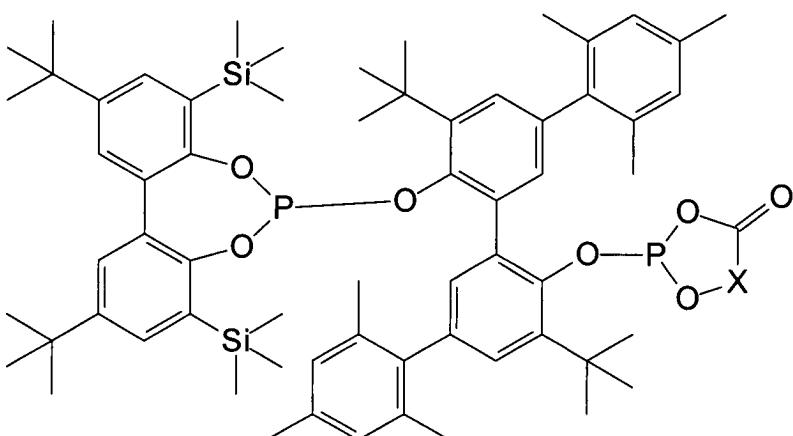
Phosoxophit H



Phosoxophit I



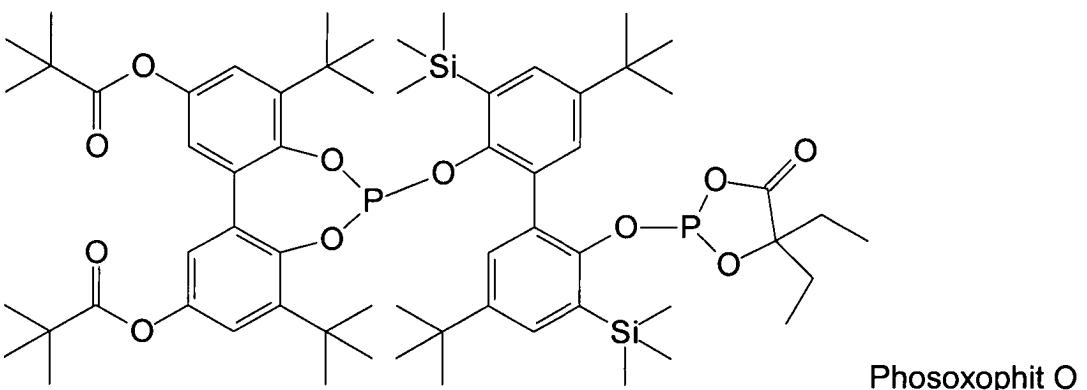
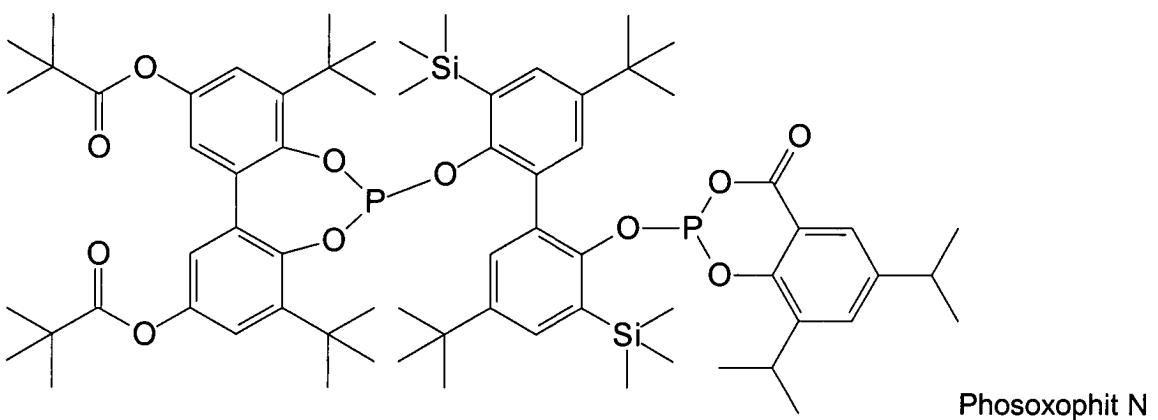
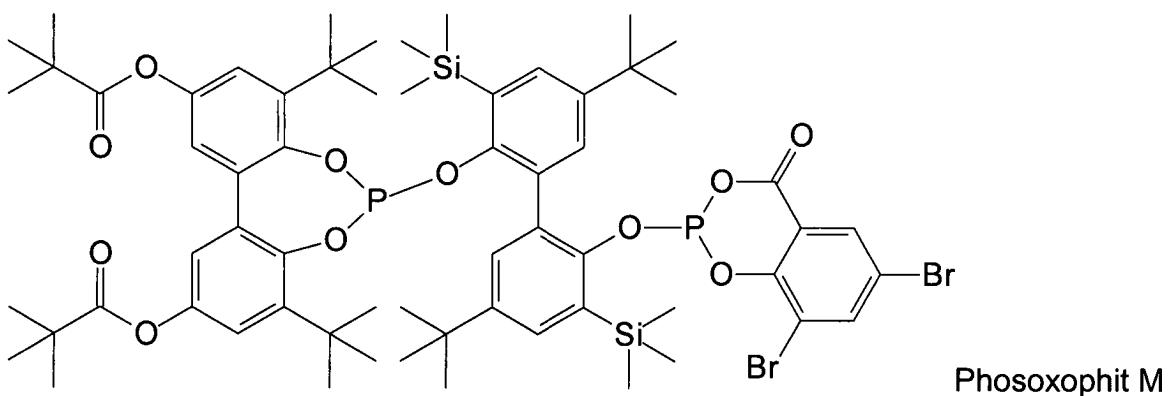
Phosoxophit J

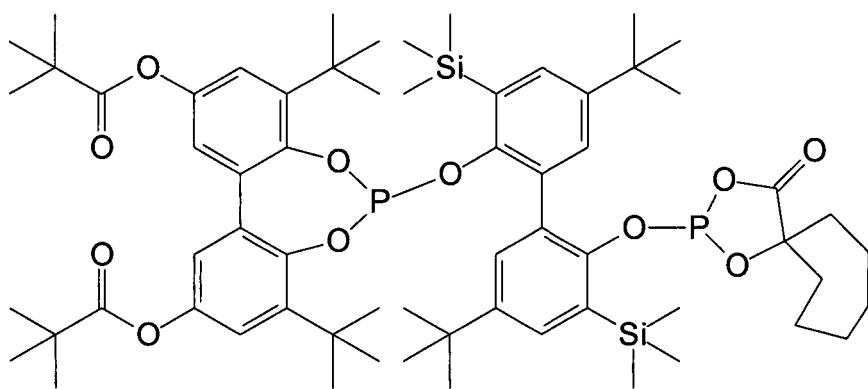


Phosoxophit K,

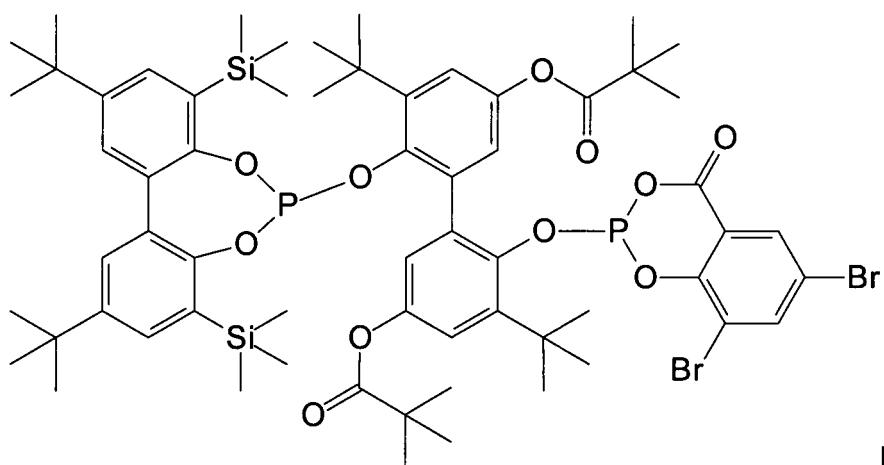
worin in den Spezies der Formeln A bis K hier zuvor X irgendein zweibindiger Alkyl- oder Arylrest ist, wie er hierin zuvor definiert wurde; weiter bevorzugt 1,2-Phenylen, 3,5-Dibrom-1,2-phenylen, 3-5-Di(isopropyl)-1,2-phenylen, 1,1-diethylmethylen, 1,1-Cyclohexyliden und 1,1-Cycloheptylidien.

[0022] Am meisten bevorzugt ist die Phosoxophitzusammensetzung dieser Erfindung ausgewählt aus den folgenden Spezies:

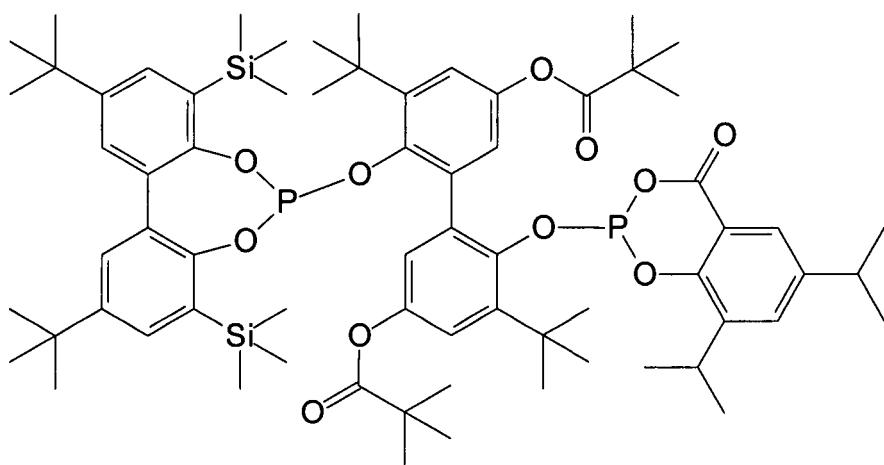




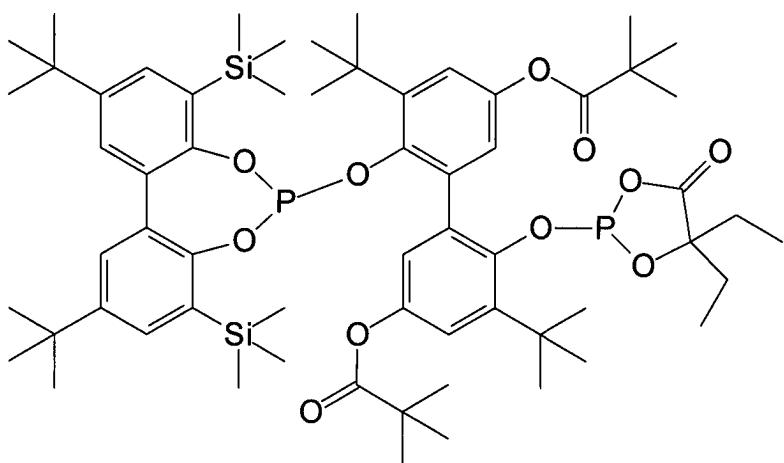
Phosoxophit P



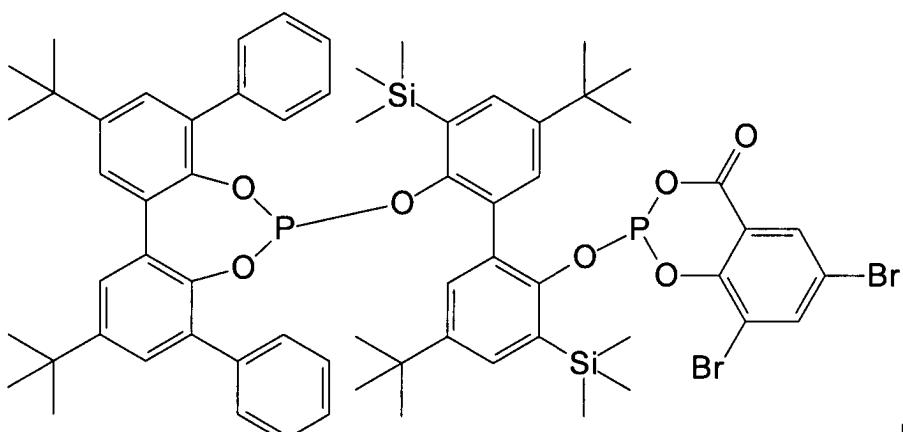
Phosoxophit Q



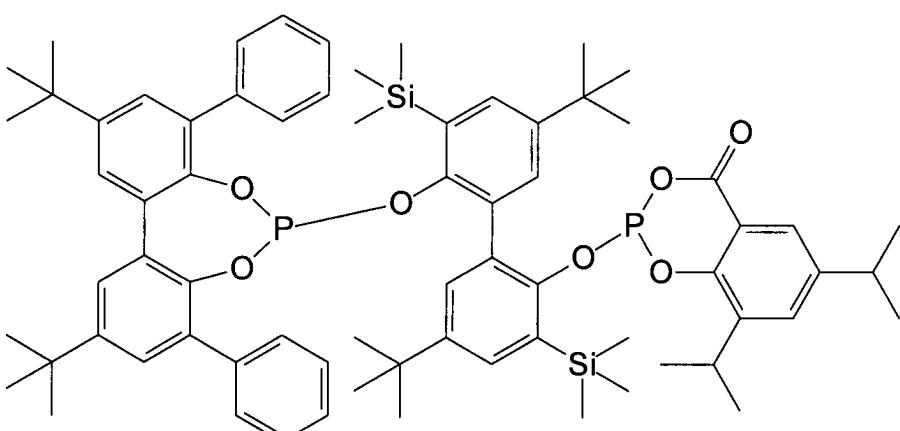
Phosoxophit R



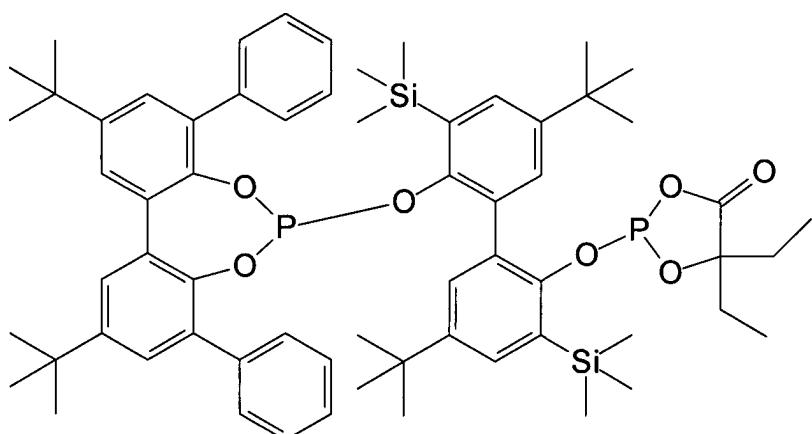
Phosoxophit S



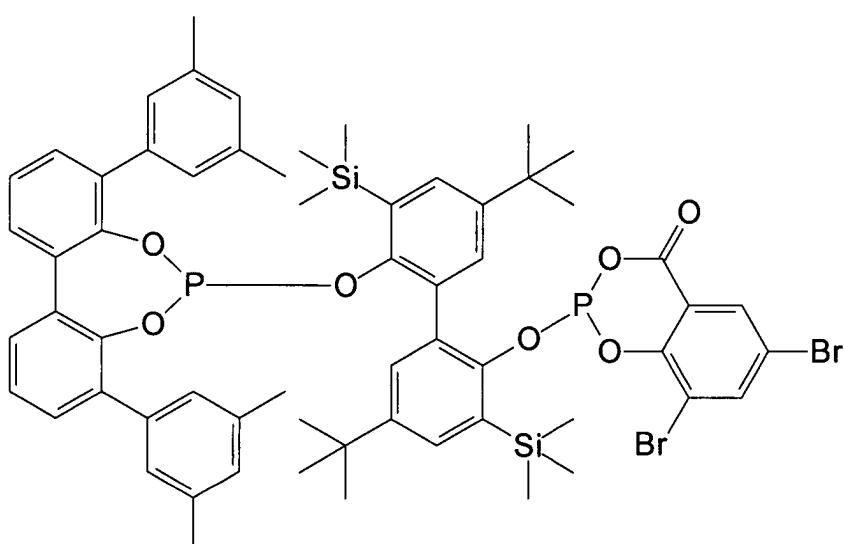
Phosoxophit T



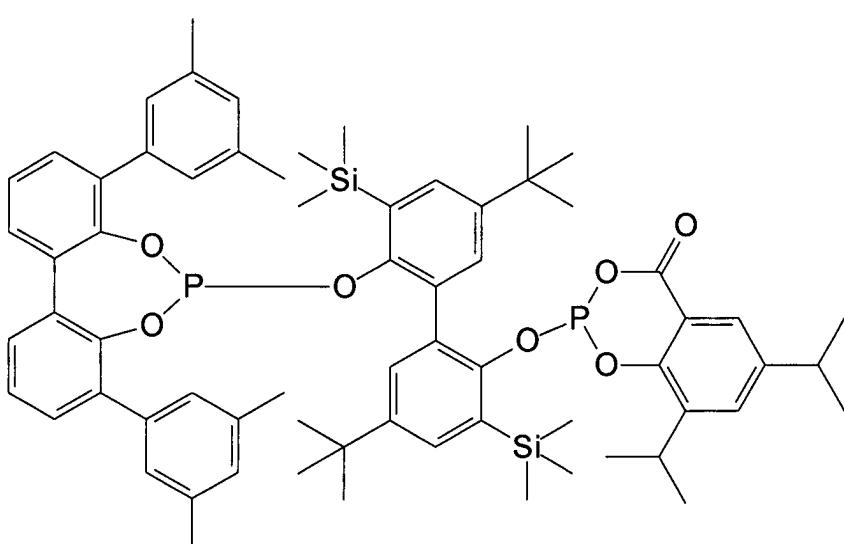
Phosoxophit U



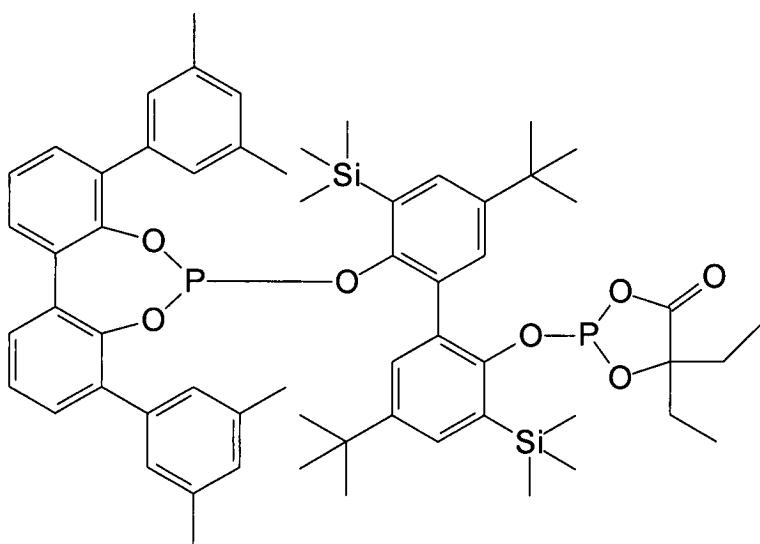
Phosoxophit V



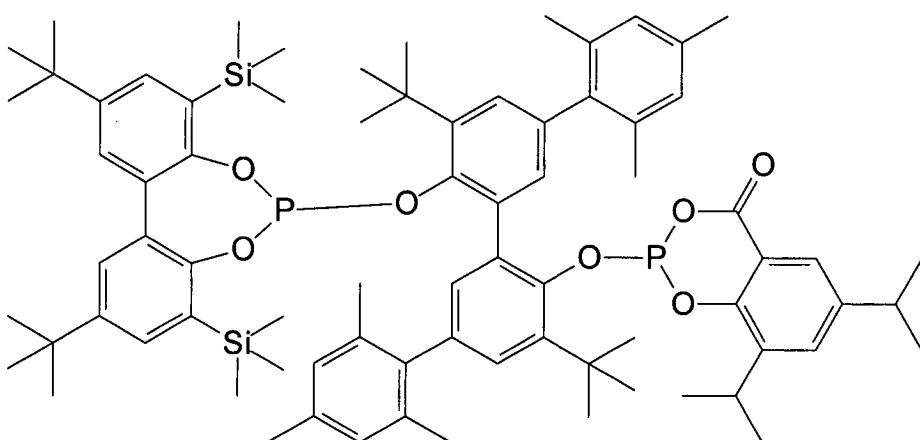
Phosoxophit W



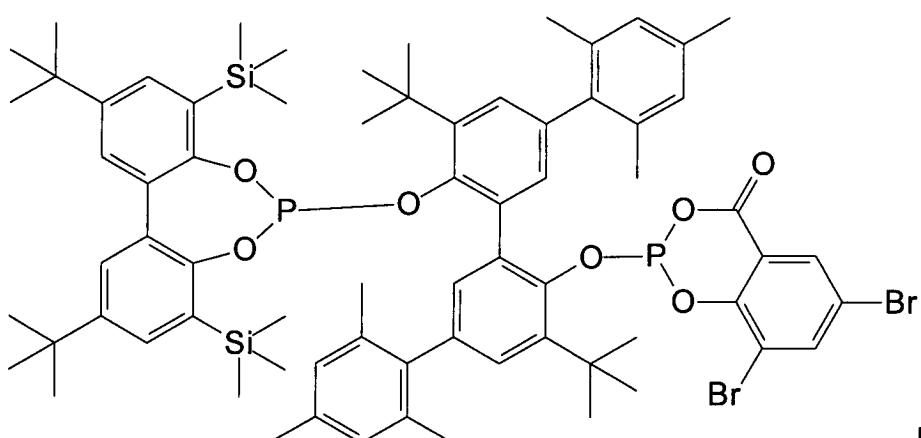
Phosoxophit X



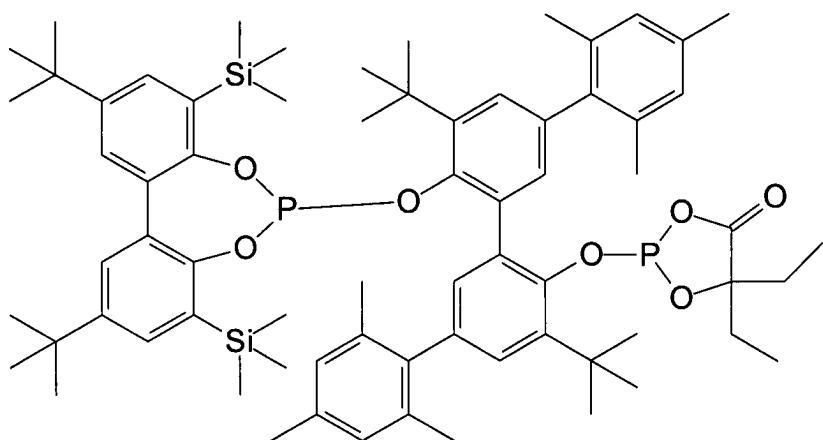
Phosoxophit Y



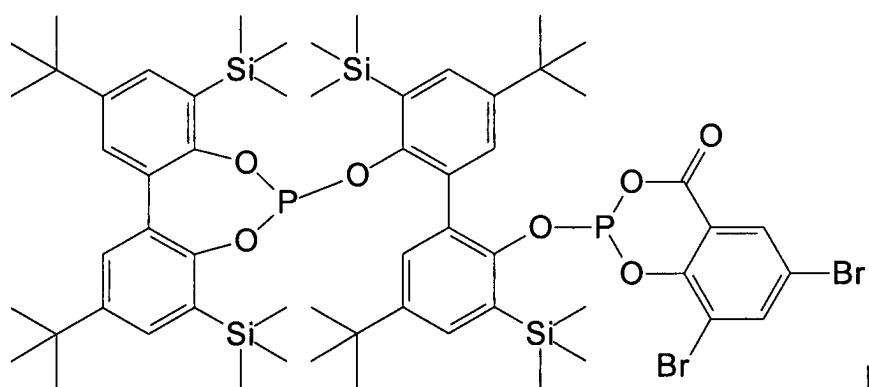
Phosoxophit Z



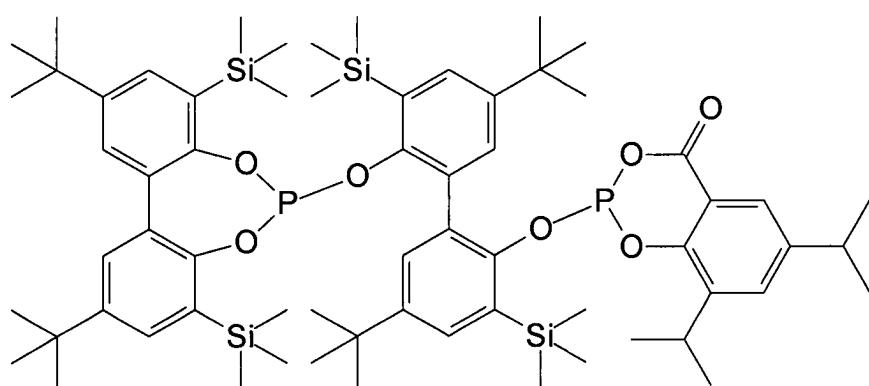
Phosoxophit AA



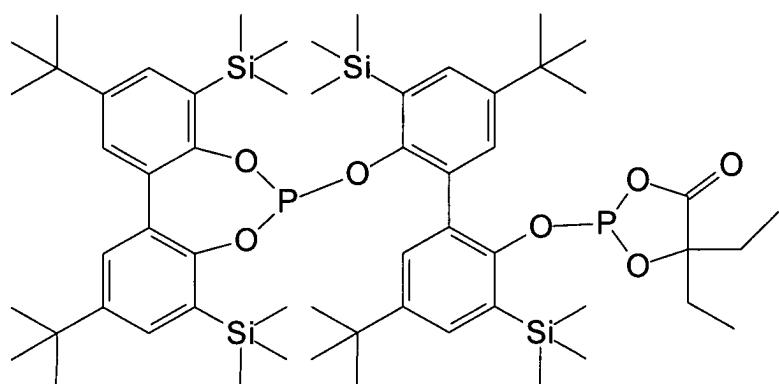
Phosoxophit BB



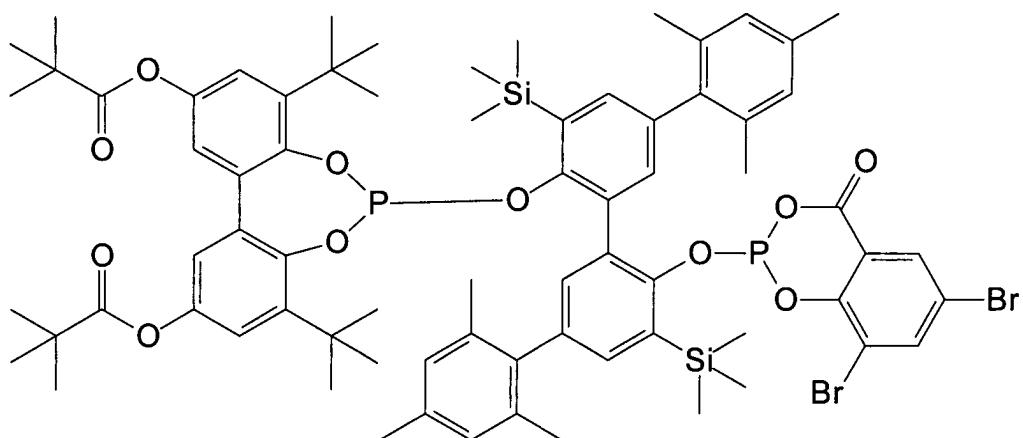
Phosoxophit CC



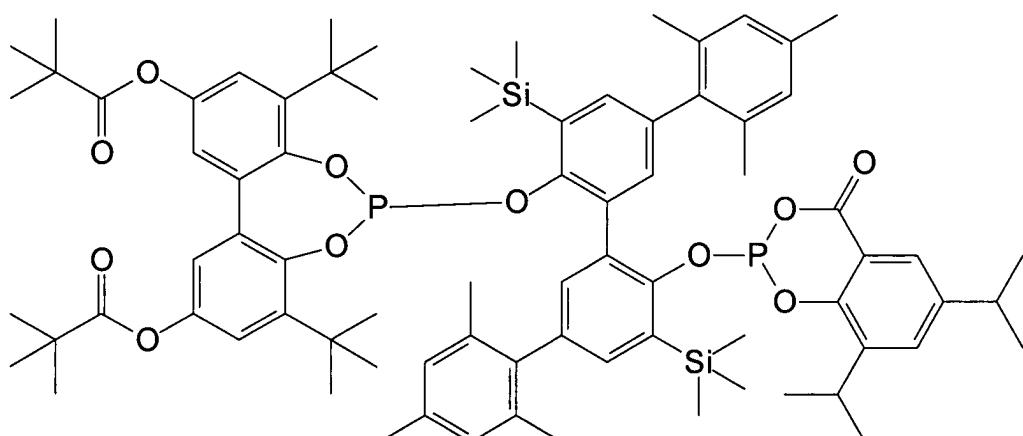
Phosoxophit DD



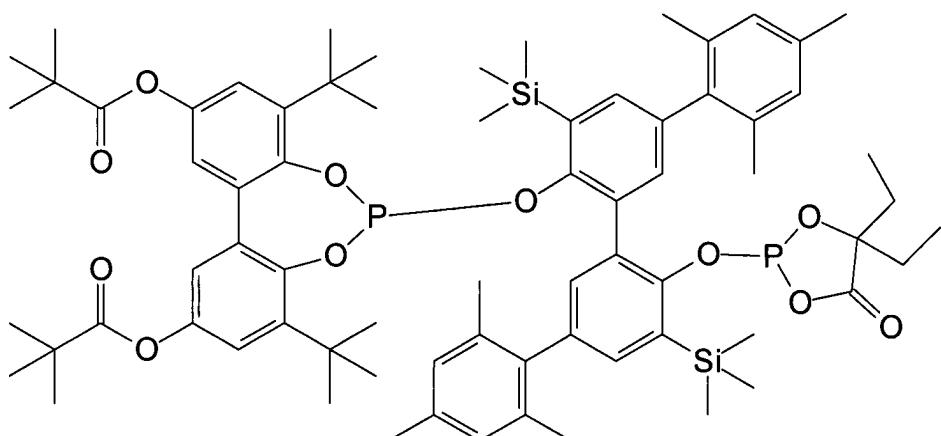
Phosoxophit EE



Phosoxophit FF

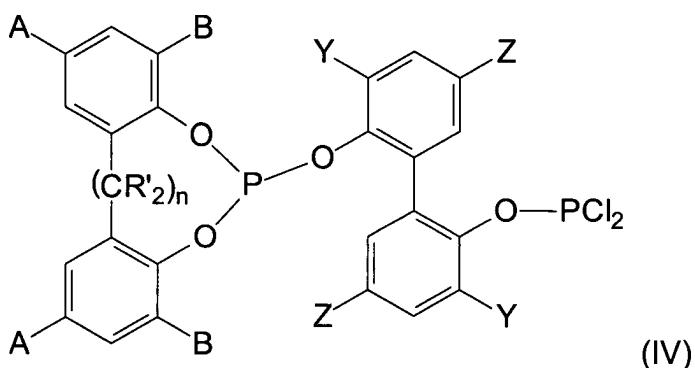


Phosoxophit GG

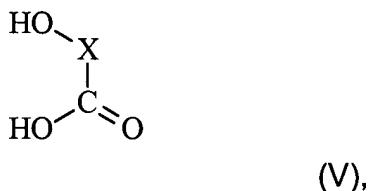


Phosoxophit HH.

[0023] In einem zweiten Aspekt dieser Erfindung kann die neue Phosoxophitzusammensetzung IIa dieser Erfindung leicht über ein neues Verfahren synthetisiert werden, das das In-Kontakt-Bringen einer Dichlorobiphosphit-Zusammensetzung, dargestellt durch die Formel IV umfasst:



mit einer Hydroxysäure, dargestellt durch die Formel V:



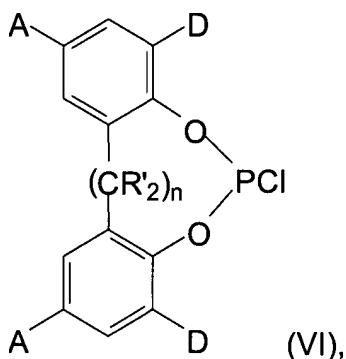
worin jedes A, B, R¹, n, Y, Z und X so ist, wie es hierin zuvor in Zusammenhang mit der Formel IIa definiert wurde. Im Allgemeinen wird das In-Kontakt-Bringen der Zusammensetzung IV mit der Zusammensetzung V unter Reaktionsbedingungen durchgeführt, die ausreichen, um eine Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa herzustellen. Die Herstellung des Dichlorobisphosphit-Ausgangsmaterials der Formel IV ist in der Fachwelt gut bekannt, wie es beschrieben ist in EP-A1-569,328, EP-A1-353,770, EP-A1-213,639, und wie es von Stephen D. Pastor et al., in Inorganic Chemistry (1996), 35(4), 949-958 beschrieben ist, wobei die zuvor genannten Referenzen durch Bezugnahme hier aufgenommen sind. Hydroxysäuren sind gut bekannt und leicht erhältlich.

[0024] Es kann irgendeine Menge an Dichlorobisphosphit-Verbindung der Formel IV und einer Hydroxysäure der Formel V in der Synthesereaktion verwendet werden, vorausgesetzt, dass die neue Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa hergestellt wird. Typischerweise ist das molare Verhältnis der Dichlorobisphosphit-Verbindung der Formel IV zu der Hydroxysäure der Formel V größer als ungefähr 0,7/1. Typischerweise ist das molare Verhältnis der Dichlorobisphosphit-Verbindung der Formel IV zu der Hydroxysäure der Formel V weniger als ungefähr 1,3/1. Bevorzugt ist das molare Verhältnis der Dichlorobisphosphit-Verbindung der Formel IV zu der Hydroxysäure der Formel V ungefähr 1,0/1,0 (mit $\pm 15\%$). Die Kondensationsreaktion wird typischerweise in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt, wobei irgendeines der möglichen verwendet werden kann, solange das gewünschte Phosoxophitprodukt der Formel IIa erhalten wird. Bevorzugt ist das Lösungsmittel ausgewählt, um die Bisphosphit- und Hydroxysäure-Reaktionspartner zu solubilisieren, insbesondere die Hydroxysäure. Es werden die üblichen Vorsichtsmaßnahmen getroffen, um ein Lösungsmittel auszuwählen, das nicht mit den Reaktionspartnern reaktiv ist und unter den Synthesebedingungen stabil ist. Ether, weiter bevorzugt Tetrahydrofuran, sind die bevorzugten Lösungsmittel. Die Menge an Lösungsmittel, die verwendet wird, kann leicht von einem Fachmann auf diesem Gebiet bestimmt werden. Im Allgemeinen wird ausreichend viel Lösungsmittel verwendet, so dass die Konzentrationen der Dichlorobisphosphit-Verbindung der Formel IV und der Hydroxysäure der Formel V nicht größer sind als ungefähr 20 Gew.-% und bevorzugt nicht größer als ungefähr 10 Gew.-% in der sich ergebenden Lösung oder Reaktionsmischung. Typischerweise sind die Konzentrationen der Dichlorobisphosphit-Verbindung der Formel IV und der Hydroxysäure der Formel V jeweils größer als ungefähr 0,01 Gew.-% und bevorzugt jeweils größer als ungefähr 0,1 Gew.-% in der Reaktionsmischung.

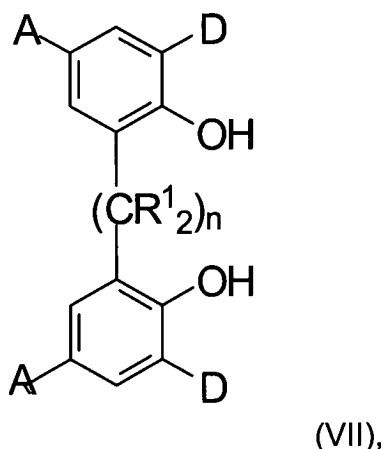
[0025] Eine Base ist auch für die Synthese der Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa erforderlich. Die Base kann irgendeine Base sein, die in der Lage ist, Wasserstoffchlorid zu binden. Nicht beschränkende Beispiele von geeigneten Basen schließen Amine, wie z. B. Alkylamine, bevorzugt C₁-C₂₀-Trialkylamine, ebenso wie basische N-Heterocyclen ein. Nicht beschränkende Beispiele von geeigneten Basen schließen Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin und Pyridin ein. Jede Menge an Base kann verwendet werden, vorausgesetzt, dass der Phosoxophitligand der Formel IIa in der Synthesereaktion erhalten wird. Da zwei Äquivalente an Wasserstoffchlorid pro Äquivalent an Dichlorobisphosphit, das reagiert hat, gebildet werden, wird die Base typischerweise in einem zweifachen oder größeren molaren Überschuss bezogen auf die Mole der Dichlorobisphosphit-Verbindung, die verwendet wird, angewendet. Bevorzugt ist das molare Verhältnis von Base zu Dichlorobisphosphit-Verbindung IV größer als ungefähr 2,2/1, aber weniger als ungefähr 2,7/1.

[0026] Alle geeigneten Reaktionsbedingungen können für die Synthese angewendet werden, vorausgesetzt, dass die gewünschte Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa hergestellt wird. Z. B. können Chargenreaktoren und kontinuierlich gerührte Tankreaktoren (CSTR) geeigneterweise angewendet werden. Die Reaktionstemperatur ist typischerweise höher als ungefähr -35°C und niedriger als ungefähr 60°C . Üblicherweise wird die Synthesemischung zu Beginn bei ungefähr -30°C hergestellt und dann wird es erlaubt, dass die Reaktionstemperatur auf Umgebungstemperatur ansteigt, bei welcher Temperatur die Synthese im Wesentlichen vollständig sein kann. Wenn sie nicht vollständig ist, kann ein leichtes Erwärmen auf ungefähr 60°C angewendet werden. Die Synthese wird angenehmerweise bei Umgebungsdruck durchgeführt werden; jedoch kann ein höherer oder niedrigerer Druck angewendet werden, wenn es gewünscht ist. Üblicherweise wird die Synthese unter einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt, wie z. B. unter Stickstoff, Argon, Helium oder ähnlichem. Die Verweildauer der Reaktionspartner in dem Reaktor ist typischerweise größer als ungefähr 15 min, bevorzugt größer als ungefähr 30 min. Die Verweildauer der Reaktionspartner in dem Reaktor ist typischerweise weniger als ungefähr 10 h, bevorzugt weniger als ungefähr 5 h, weiter bevorzugt weniger als ungefähr 3 h und am meisten bevorzugt weniger als ungefähr 2 h. Nach der Vervollständigung der Synthese wird die Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa aus der Synthesemischung durch Verfahren abgetrennt oder isoliert, die den Fachleuten auf diesem Gebiet bekannt sind. Typischerweise wird ein Aminsalz, das sich aus der Reaktion der Base mit dem Coprodukt Wasserstoffchlorid ergibt, abgefiltert und die sich ergebende Produktflüssigkeit wird durch Standardverfahren behandelt, einschließlich z. B. Evaporation, Destillation, Kristallisation, Extraktion oder Zermahlen, um ein im Wesentlichen reines Phosoxophitprodukt der Formel IIa zu ergeben. Typischerweise ist die in situ(nicht isolierte)Ausbeute an Phosoxophitprodukt größer als ungefähr 85 Mol-%, bevorzugt größer als ungefähr 95 Mol-%. Die isolierte Ausbeute an Phosoxophitprodukt ist typischerweise größer als ungefähr 70 Mol%, bevorzugt größer als ungefähr 80 Mol-% und weiter bevorzugt größer als ungefähr 90 Mol-%.

[0027] In einem betrachteten Aspekt stellt diese Erfindung auch ein neues Syntheseverfahren zur Herstellung eines 2,2'-Phosphormonochloridit mit der Formel VI bereit:



worin jedes D unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, R^4 , $-\text{C}(\text{O})\text{R}^4$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^4_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ und B, wobei jedes R^4 in einer der zuvor genannten Formeln ein primärer monovalenter C_{1-20} -Alkylrest ist und worin jedes A, B, R^1 und n Substituenten sind, die identisch zu denen sind, die hierin zuvor im Zusammenhang mit der Formel IIa definiert wurden. Das Phosphormonochloridit der Zusammensetzung VI findet Verwendung als ein Ausgangsmaterial bei der Herstellung der Dichlorobisphosphit-Zusammensetzung der Formel IV, welche wiederum selbst bei der Synthese der neuen Phosoxophitzusammensetzung der Formel IIa verwendet wird. Synthesen des Phosphormonochloridits der Formel VI, insbesondere von Spezies davon mit großen und sperrigen Substituenten, können im Stand der Technik gefunden werden. Üblicherweise sind jedoch die Verfahren des Standes der Technik nicht geeignet dafür Spezies zu synthetisieren, die kleine und wenig sperrige Substituenten haben, wie z. B. Wasserstoff, Halogen und niedrige, geradkettige Alkyleinheiten, z. B. Methyl und Ethyl. Dementsprechend wird hierin eine neue Synthese für die Phosphormonochloriditzusammensetzung der Formel VI bereitgestellt, die im Wesentlichen bei allen Spezies anwendbar ist, jedoch insbesondere bei Spezies, die kleine und wenig sperrige Substituenten haben, wie z. B. Wasserstoff, Halogen und C_{1-10} primäre Alkylgruppen. Das bevorzugte Verfahren umfasst das In-Kontakt-Bringen des entsprechenden 2,2'-Biphenols VII:



worin A, D, R¹ und n wie hierin zuvor definiert sind, mit stöchiometrischen oder überschüssigen Mengen eines Phosphortrichlorids (PCl₃) in Anwesenheit eines N,N-Dimethylanilins unter Reaktionsbedingungen, die ausreichen, um die Phosphormonochloridzusammensetzung der Formel VI herzustellen. Typischerweise werden ungefähr stöchiometrische Mengen des Biphenols VII, PCl₃ und der Base (1:1:2) angewendet, jedoch können auch Mengen an PCl₃ und der Base angewendet werden, die oberhalb stöchiometrischer Mengen sind. Jedes Lösungsmittel, das die Reaktionspartner solubilisiert ohne die Reaktion selbst einzugreifen, kann verwendet werden, einschließlich von z. B. Ethern, Alkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bevorzugt ist das Lösungsmittel ausgewählt aus Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol und Mischungen daraus. Die Konzentration der Reaktionspartner in dem Lösungsmittel reicht in jedem Falle von größer als ungefähr 0,01 Gew.-%, bevorzugt größer als ungefähr 0,1 Gew.-% bis zu weniger als ungefähr 20 Gew.-% und bevorzugt weniger als ungefähr 10 Gew.-%. Das Verfahren wird typischerweise bei einer Temperatur durchgeführt, die größer ist als ungefähr -78°C und bevorzugt größer als ungefähr -40°C. Das Verfahren wird typischerweise bei einer Temperatur von weniger als ungefähr 60°C, bevorzugt bei weniger als ungefähr 40°C durchgeführt. Im Allgemeinen wird das Verfahren bei Umgebungsdruck durchgeführt, jedoch können höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden, wenn es erwünscht ist. Die Reaktion unter einer Decke einer inerten Atmosphäre, wie z. B. Stickstoff, Argon oder Helium, ist bevorzugt.

[0028] Die zuvor erwähnte Beschreibung eines Syntheseverfahrens, das sich auf die Formel IIa, das Bisphosphit IV und das Phosphormonochlorid VI bezieht, soll in gleicher Weise und analog auf die Formel IIb anwendbar sein, mit der Ausnahme, dass die verbrückenden Atome oder die Bindung, die die zwei Phenylringe, die die Substituenten A und B in der Formel IIa haben, miteinander verbinden, in jeder Anwendung, die sich auf die Formel IIb bezieht, nicht vorliegen sollen. Dementsprechend sollten die Syntheseverfahren diesem Unterschied angepasst sein.

[0029] Die Phosoxophitzusammensetzung (IIa und IIb) dieser Erfindung findet eine Vielzahl von Anwendungen, einschließlich z. B. als ein Ligand in Übergangsmetallkomplexkatalysatoren und -katalysatorvorläufern, die in Carbonylierungsverfahren, bevorzugt Hydroformylierungsverfahren verwendet werden. Dementsprechend wird in einem dritten Aspekt dieser Erfindung eine vollständig neue Klasse von Komplexkatalysatoren und Komplexkatalysatorvorläufer-Zusammensetzungen bereitgestellt, die ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall an wenigstens einen Phosoxophitliganden gebunden haben, der durch die Formel IIa oder IIb dargestellt ist. Optional kann das Gruppe-VIII-Übergangsmetall auch an Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder sowohl an Kohlenmonoxid als auch an Wasserstoff gebunden sein. Das Gruppe-VIII-Übergangsmetall, das die Komplexkatalysator- oder -katalysatorvorläuferzusammensetzung dieser Erfindung ausmacht, schließt solche Übergangsmetalle ein, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Rhodium (Rh), Kobalt (Co), Iridium (Ir), Ruthenium (Ru), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Palladium (Pd), Platin (Pt) und Osmium (Os) und Mischungen daraus, wobei die bevorzugten Metalle Ruthenium, Rhodium, Kobalt und Iridium sind, weiter bevorzugt Rhodium und Kobalt, und am meisten bevorzugt Rhodium. Der Begriff „Komplex“, wie er hierin verwendet wird, soll so verstanden werden, dass er eine koordinierende Verbindung meint, die aus dem Verband eines oder mehrerer Liganden, hierin einem oder mehreren Phosoxophitliganden der Formel IIa oder IIb mit einem Gruppe-VIII-Metall gebildet wird. Im Inneren sind die Phosoxophitliganden reich an Elektronen, da jeder Ligand zwei Phosphordonoratome besitzt, von denen jedes ein bereitstehendes oder nicht geteiltes Elektronenpaar hat, das in der Lage ist, eine koordinierende kovalente Bindung unabhängig von oder in Einklang (z. B. über Chelatierung) mit dem Gruppe-VIII-Übergangsmetall zu bilden. Der Oxidationszustand des Gruppe-VIII-Metalls kann jeder wirkliche Oxidationszustand sein, sowohl elektronisch neutral (0) wie auch mit Elektronenmangel (positive Ladung), der eine Bindung an den Phosoxophitliganden erlaubt. Darüber hinaus kann sich der Oxidationszustand des Gruppe-VIII-Übergangsmetalls ebenso wie der gesamte Oxidationszustand des Koordinations-

komplexes oder des Komplexvorläufers während der Verwendung in dem Carbonylierungsverfahren ändern. Die Anzahl an bereitstehenden Koordinierungsstellen an dem Gruppe-VIII-Übergangsmetall ist in der Fachwelt gut bekannt und kann typischerweise von ungefähr 4 bis ungefähr 6 reichen. Optional kann das Gruppe-VI-II-Übergangsmetall zusätzlich an Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder sowohl an Kohlenmonoxid als auch an Wasserstoff gebunden sein.

[0030] In einem vierten hierauf bezogenen Aspekt kann diese Erfindung als eine neue Übergangsmetallkomplexkatalysator- oder -katalysatorvorläuferlösung beschrieben werden, die ein organisches Lösemittel, einen solubilisierten Gruppe-VIII-Übergangsmetallphosoxophitligandenkomplex und einen freien Phosoxophitliganden enthält, wobei der Phosoxophitligand durch die Formel Ila oder IIb wie hierin zuvor dargestellt ist. Solche neuen Lösungen können durch Bilden einer Lösung hergestellt werden, die ein organisches Lösungsmittel, einen freien Phosoxophitliganden und ein Material, das eine Quelle eines Gruppe-VIII-Übergangsmetall ist, wie z. B. das entsprechende Übergangsmetallocid, -hydrid, -carbonyl, -salz oder einen Organo-Übergangsmetallkomplex, wie er hierin später beschrieben ist, enthält; und anschließend das Aussetzen einer solchen Lösung gegenüber Reaktionsbedingungen, die ausreichen, wenigstens einen Teil des Phosoxophitliganden an das Gruppe-VIII-Übergangsmetall zu binden. Optional kann auch Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Lösung gelöst sein und an das Gruppe-VIII-Übergangsmetall gebunden sein.

[0031] Wie im Falle von Gruppe-VIII-Metall-Phosphorkomplexkatalysatoren des Standes der Technik kann der Gruppe-VIII-Übergangsmetallphosoxophitkomplexkatalysator dieser Erfindung durch Verfahren gebildet werden, die in der Fachwelt bekannt sind. Z. B. können Gruppe-VIII-Übergangsmetall-Hydridocarbonyl(phosoxophit)katalysatoren vorgeformt werden und in das Reaktionsmedium eines Carbonylierungsverfahrens eingeführt werden. Es können Standardidentifizierungsverfahren verwendet werden, um den Komplexkatalysator oder eine Katalysatorvorläuferzusammensetzung zu identifizieren, einschließlich z. B. einer Elementenanalyse, einer Massenspektroskopie, einer Infrarotspektroskopie und einer H¹-, P³¹- und/oder C¹³-NMR-Spektroskopie und ähnlichem.

[0032] Bevorzugt ist der Gruppe-VIII-Übergangsmetallphosoxophitkomplexkatalysator dieser Erfindung von einem Material abgeleitet, das als Gruppe-VIII-Übergangsmetallquelle dient, das in das Carbonylierungsreaktionsmedium eingeführt wird für die in situ Bildung des aktiven Katalysators. Z. B. können Materialien, die als Quelle für Rhodium dienen, wie z. B. Rhodiumacetylacetonat, Rhodiumdicarbonylacetyletonat, Rh₂O₃, Rh₄(CO)₁₂, [RhCl(CO)₂]₂, Rh₆(CO)₁₆, Rh(NO₃)₃ und ähnliches in das Carbonylierungsreaktionsmedium gleichzeitig mit dem Phosoxophitliganden für die in situ Bildung des aktiven Katalysators eingeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Rhodiumdicarbonylacetyletonat als ein Material, das als Quelle für Rhodium dient, angewendet, und in Gegenwart eines Lösungsmittels mit dem Phosoxophit umgesetzt, um eine katalytische Rhodium-Phosphitkomplex-Vorläuferzusammensetzung zu bilden, welche in den Reaktor gleichzeitig mit einem Überschuss an freiem Phosoxophitliganden für die in situ Bildung des aktiven Katalysators eingeführt wird. In jedem Falle ist es ausreichend für die Zwecke dieser Erfindung zu verstehen, dass Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Phosoxophit alles Liganden sind, die in der Lage sind, mit dem Gruppe-VIII-Übergangsmetall, z. B. Rhodium, zu komplexieren, und dass ein aktiver Gruppe-VIII-Übergangsmetallphosoxophitkatalysator in dem Reaktionsmedium vorliegt unter den Bedingungen des Carbonylierungs- und bevorzugt Hydroformylierungsverfahrens. Die Reaktionsbedingungen, die ausreichen für die Bildung des Komplexkatalysators oder -katalysatorvorläufers werden in den meisten Fällen gleich sein wie die Carbonylierungsreaktionsbedingungen, die hierin weiter unten beschrieben sind.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Gruppe-VIII-Übergangsmetall-Phosoxophitkomplexkatalysatorzusammensetzung dieser Erfindung definiert werden als, dass sie ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall mit Kohlenmonoxid komplexiert enthält und wenigstens einen Phosoxophitliganden, wobei dieser Ligand an das Metall in einer chelatierten oder nichtchelatierten Weise gebunden ist (d. h. komplexiert ist). Darüber hinaus ist der Begriff „enthaltend“ so gemeint, dass er Wasserstoff einschließt, der mit dem Metall komplexiert ist, insbesondere im Falle von rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsverfahren, wobei Wasserstoff auch in der Reaktionsmischung vorliegt. Wie hierin zuvor erwähnt, können die Carbonyl- und/oder Wasserstoff-Liganden eines aktiven Rhodiumphosoxophitkomplexkatalysators als ein Ergebnis davon, dass sie Liganden sind, die an ein Material, das als Quelle für ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall dient, gebunden sind, vorliegen oder als ein Ergebnis davon, Liganden zu sein, die an eine Gruppe-VIII-Übergangsmetall-Komplexvorläuferzusammensetzung gebunden sind, und/oder als ein Ergebnis einer in situ Bildung aufgrund der Anwendung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in dem Hydroformylierungsverfahren.

[0034] In einem fünften Aspekt stellt diese Erfindung ein Carbonylierungsverfahren bereit, welches das In-Kontakt-Bringen einer organischen Verbindung, die in der Lage ist carbonyliert zu werden, mit einem Koh-

lenmonoxid in Anwesenheit des Gruppe-VIII-Übergangsmetall-Phosoxophitligandenkomplexkatalysators, der oben erwähnt ist, umfasst, wobei der Phosoxophitligand durch die Formel IIa oder IIb dargestellt ist. Solche Verfahren können die Carbonylierung von organischen Verbindungen, wie z. B. Olefinen, Acetylen, Alkoholen und aktivierten Chloriden, mit Kohlenmonoxid und optional entweder Wasserstoff, Alkohol, Amin oder Wasser einschließen, ebenso wie Ringschlussreaktionen funktionell ungesättigter Verbindungen, z. B. ungesättigter Amide, mit Kohlenmonoxid. Beispielhafte Carbonylierungsverfahren schließen z. B. eine einfache Carbonylierung (das Aufnehmen von Carbonyl in Abwesenheit anderer Reaktionspartner), die Hydroformylierung, Hydroacylyierung (intermolekulare und intramolekulare), die Hydrocyanierung, Hydroamidierung, Hydroverestierung und Hydrocarboxylierungsverfahren ein. Das In-Kontakt-Bringen in solch einem Verfahren wird unter Carbonylierungsbedingungen durchgeführt, die ausreichen, um die entsprechende carbonylierte organische Verbindung herzustellen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Carbonylierungsverfahren auch einen freien Phosoxophitliganden zusätzlich zu dem Phosoxophitliganden, der an das Gruppe-VIII-Übergangsmetall gebunden ist. Bevorzugt schließt das Carbonylierungsverfahren ein Hydroformylierungsverfahren ein, weiter bevorzugt die Hydroformylierung eines Olefins mit Kohlenmonoxid in Anwesenheit von Wasserstoff, um ein Aldehyd herzustellen. Das weiter bevorzugte Carbonylierungsverfahren, um Aldehyde herzustellen, ist in der Industrie unter verschiedenen Namen bekannt, einschließlich dem „Oxo“-Verfahren, der „Oxo“-Reaktion, der „Oxonierung“, der „Roelen-Reaktion“ oder mehr allgemein einfach als „Hydroformylierung“. Die Verfahrenstechniken, die in dem Carbonylierungsverfahren dieser Erfindung angewendet werden, entsprechen irgendeiner der bekannten Verfahrenstechniken, die in konventionellen Carbonylierungsverfahren oder Hydroformylierungsverfahren angewendet werden, wie sie hier weiter unten im Detail beschrieben sind.

[0035] Es sollte zur Kenntnis genommen werden, dass das erfolgreiche Ausführen dieser Carbonylierungsverfahrenserfindung nicht von der exakten Formel des katalytisch aktiven Metallkomplexes abhängt und von diesem nicht vorhergesagt wird, welcher in einer mononuklearen, binuklearen oder höher nuklearen Form vorliegen kann. Tatsächlich kann die exakte Formel des katalytisch aktiven Metallligandkomplexes schwierig analytisch zu bestimmen sein. Obwohl nicht an irgendeine Theorie oder mechanistische Ausführung gebunden sein zu wollen, scheint es, dass der aktive Katalysatortyp in seiner allgemeinen Form das Gruppe-VIII-Übergangsmetall in komplexer Verbindung mit einem oder mehreren Phosoxophitliganden der Formel IIa oder IIb enthält, außerdem in Kombination mit Kohlenmonoxid, da Kohlenmonoxid auch vorliegt und in der Lage ist, an das Gruppe-VIII-Übergangsmetall zu komplexieren. Wie zuvor angemerkt kann die endgültige Zusammensetzung des aktiven Komplexes auch einen oder mehrere zusätzliche Liganden, wie z. B. Wasserstoff, oder ein Anion, das die Koordinationsstellen oder Kernladungen des Gruppe-VIII-Übergangsmetalles sättigt, enthalten, wie es der Fall sein kann, die typischerweise von dem Ausgangsübergangsmetallmaterial erhalten werden. Erläuternde zusätzliche Liganden schließen ein Halogen (Cl^- , Br^- , I^-), Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, CF_3^- , C_2F_5^- , CN^- , $\text{R}'_2\text{PO}^-$, $\text{R}'\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ (worin jedes R' ein Alkyl oder Aryl ist), $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^-$, Acetylacetonat, SO_4^{2-} , PF_4^- , PF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3O^- , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CH}=$, NO , NH_3 , Pyridine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, Monoolefine, Diolefine, Triolefine, Tetrahydrofuran und ähnliche ein. Natürlich soll es so verstanden werden, dass die aktive Komplexspezies typischerweise frei ist von irgendeinem zusätzlichen organischen Liganden oder Anion, das den Katalysator vergiften kann und einen ungeeigneten nachteiligen Effekt auf die Katalysatorleistung hat. Z. B. können in konventionellen rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsverfahren Halogenatome und Schwefelatome typischerweise den Katalysator vergiften. Dementsprechend ist es bevorzugt, dass in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsreaktion dieser Erfindung der aktive Katalysator auch frei ist von einem Halogen und Schwefel, das direkt an das Rhodium gebunden ist, obwohl solche Erfordernisse nicht absolut notwendig sein können.

[0036] Jede Menge an Komplexkatalysator kann in dem Carbonylierungsreaktionsmedium verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Menge ausreichend ist, um das gewünschte Carbonylierungsverfahren zu katalysieren. Im Allgemeinen liefert die Konzentration des Komplexkatalysators eine Konzentration an Gruppe-VI-II-Übergangsmetall von größer als ungefähr 10 Parts per Million (ppm), bevorzugt mehr als ungefähr 25 ppm, bezogen auf das Gewicht, berechnet als freies Metall. Im Allgemeinen liefert die Konzentration des Komplexkatalysators eine Konzentration an Gruppe-VIII-Übergangsmetall von weniger als ungefähr 1000 ppm, bevorzugt weniger als ungefähr 800 ppm und weiter bevorzugt weniger als ungefähr 600 ppm, bezogen auf das Gewicht, berechnet als freies Metall.

[0037] Die olefinischen Reaktionspartner, die in den bevorzugten Carbonylierungsverfahren dieser Erfindung verwendet werden sollen, können irgendein am Ende oder im Inneren olefinisch ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff sein, einschließlich geradkettiger, verzweigtkettiger und cyclischer Formeln. Solche Olefine enthalten bevorzugt von 2 bis 20 Kohlenstoffatome und eine oder mehrere ungesättigte Gruppen. Darüber hinaus können solche Olefine Substituenten enthalten, die im Wesentlichen das Hydroformylierungsverfahren nicht nachteilig beeinflussen, einschließlich z. B. Carbonyl, Carboxyloxy, Hydroxy, Oxycarbonyl, Halogen, Alk-

oxy, Aryl, Halogenalkyl und ähnliche. Nicht limitierende Beispiele für geeignete olefinisch ungesättigte Reaktionspartner schließen z. B. Alphaolefine, interne Olefine, Alkylalkenoate, Alkenylalkenoate, Alkenylalkylether, Alkenole und ähnliche ein, genauer gesagt Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Octadecen, 2-Buten, 2-Methylpropen (Isobutylen), Isoamylen, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, Cyclohexen, Propylendimere, Propylentrimere, Propylentetramere, 2-Ethylhexen, Styrol, 3-Phenyl-1-propen, Butadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien, 1,7-Octadien, 3-Cyclohexyl-1-butyl, Allylalkohol, Hex-1-en-4-ol, Oct-1-en-4-ol, Vinylacetat, Allylacetat, 3-Butenylacetat, Vinylpropionat, 1-Vinyl-3-cyclohexen, Allylpropionat, Allylbutyrat, Methylmethacrylat, 3-Butenylacetat, Vinylether, Vinylmethylether, Allylethylether, n-Propyl-7-octenoat, Methyl 1-decenoat, 3-Butenitril, 5-Hexenamid, Methyloleat, Rizinusöl, Sojabohnenöl und ähnliche. Mischungen aus olefinischen Ausgangsmaterialien können angewendet werden, wenn es gewünscht ist. Bevorzugt ist das Carbonylierungsverfahren insbesondere für die Herstellung von Aldehyden durch die Hydroformylierung von Alphaolefinen mit von 2 bis ungefähr 60 Kohlenstoffatomen und internen Olefinen mit von 4 bis ungefähr 60 Kohlenstoffatomen, ebenso wie von Mischungen solcher Alpha- und internen Olefine, verwendbar.

[0038] Das Carbonylierungsverfahren, und bevorzugt das Hydroformylierungsverfahren, dieser Erfindung wird auch bevorzugt in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels für den Gruppe-VIII-Übergangsmetallkomplexkatalysator durchgeführt. Jedes geeignete Lösungsmittel, das das Carbonylierungsverfahren nicht ungebührlich beeinflusst, kann verwendet werden, einschließlich solcher Typen von Lösungsmitteln, die in Carbonylierungsverfahren des Standes der Technik allgemein verwendet werden. Zur Erläuterung, geeignete Lösungsmittel für rhodiumkatalysierte Hydroformylierungsverfahren schließen solche ein, die z. B. in US 3,527,809, US 4,148,830 und US 5,929,289 offenbart sind, wobei die zuvor genannten Zitate hierin durch Bezugnahme aufgenommen werden. Nicht einschränkende Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln schließen gesättigte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Aldehyde, Ketone, Nitrile und Aldehydkondensationsprodukte ein. Weitere spezifische Lösungsmittel schließen z. B. die folgenden Lösungsmittel ein: Tetraglykolether, Pentane, Cyclohexan, Benzol, Xylol, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Butyraldehyd und Benzonitril. Mischungen aus zwei oder mehr Lösungsmitteln können auch verwendet werden. In rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsverfahren kann es bevorzugt sein, als das primäre Lösungsmittel Aldehydverbindungen zu verwenden, die den Aldehydprodukten entsprechen, von denen es gewünscht ist sie herzustellen und/oder höhersiedenden flüssigen Aldehydkondensationsnebenprodukten, z. B. wie sie in situ während des Hydroformylierungsverfahrens hergestellt werden können, wie beschrieben z. B. in US 4,148,380 und US 4,247,486, die hierin durch Bezugnahme aufgenommen werden. Tatsächlich, während man, falls gewünscht, jedes geeignete Lösungsmittel am Startpunkt eines kontinuierlichen Verfahrens anwenden kann, wird das primäre Lösungsmittel normalerweise wegen der Natur solcher kontinuierlichen Verfahren eventuell sowohl Aldehydprodukte wie auch höhersiedende flüssige Aldehydkondensationsnebenprodukte enthalten. Die Menge an Lösungsmittel ist nicht besonders kritisch und muss nur ausreichend sein, um in dem Reaktionsmedium die ausreichende Menge an Gruppe-VIII-Übergangsmetallkonzentration bereitzustellen. Typischerweise reicht die Menge an Lösungsmittel von ungefähr 5 Gew.-% bis ungefähr 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reaktionsmediums.

[0039] Das Carbonylierungsverfahren dieser Erfindung kann bevorzugt in Anwesenheit eines freien Phosoxophitliganden durchgeführt werden, d. h. der Ligand ist nicht mit dem Gruppe-VIII-Übergangsmetall komplexiert. Die Verwendung eines freien Phosoxophitliganden muß jedoch nicht absolut notwendig sein. Ein freier Phosoxophitligand kann jedem der Phosoxophitligandtypen entsprechen, die hierin oben dargestellt sind. Während es bevorzugt ist einen freien Phosoxophitliganden zu verwenden, der derselbe ist, wie der Phosoxophitligand, der an das Übergangsmetall in dem Gruppe-VIII-Phosoxophitkomplexkatalysator komplexiert ist, ist es nicht absolut erforderlich für die freien und komplexierten Phosoxophitliganden, dass sie dieselben sind. Die freien und komplexierten Phosoxophitliganden können unterschiedlich sein, wenn es gewünscht ist. Während das Carbonylierungsverfahren dieser Erfindung mit jeder überschüssigen Menge an freiem Phosoxophitliganden durchgeführt werden kann, ist typischerweise wenigstens ein Mol an freiem Phosoxophitligand pro Mol an Gruppe-VIII-Übergangsmetall in dem Reaktionsmedium vorhanden. Für die meisten Zwecke ist es bevorzugt, dass die Menge von Phosoxophitligand pro Mol Gruppe-VIII-Übergangsmetall größer ist als ungefähr 1,2/1, weiter bevorzugt wird mehr als ungefähr 1,5/1 angewendet. Bevorzugt ist die Menge an Phosoxophitligand pro Mol Gruppe-VIII-Übergangsmetall weniger als ungefähr 100/1, weiter bevorzugt weniger als ungefähr 50/1. Die zuvor erwähnten Verhältnisse entsprechen der Summe von sowohl dem freien als auch dem komplexierten Phosoxophitliganden. Weiterer Phosoxophitligand kann während des Carbonylierungsverfahrens zu jeder Zeit und auf jede geeignete Weise zugegeben werden, um eine vorbestimmte Konzentration an freiem Ligand in dem Reaktionsmedium aufrechtzuerhalten.

[0040] Die Reaktionsbedingungen für das Bewirken der Carbonylierung können ausgewählt sein aus irgend-

welchen solcher Bedingungen, die üblicherweise verwendet werden und für solche Verfahren bekannt sind. Im Allgemeinen ist die Temperatur des Carbonylierungsverfahrens größer als ungefähr 30°C, bevorzugt größer als ungefähr 40°C. Im Allgemeinen ist die Temperatur des Carbonylierungsverfahrens kleiner als ungefähr 200°C, bevorzugt kleiner als ungefähr 120°C. Drücke, die größer sind als ungefähr 1 psia (7 kPa) bis weniger als ungefähr 10.000 psia (68.948 kPa), werden üblicherweise angewendet. Das Carbonylierungsverfahren kann als ein kontinuierliches Verfahren in einem Durchgang ausgeführt werden. Alternativ kann das Carbonylierungsverfahren das Wiedereinführen von irgendwelchen nichtreagierten Olefinreaktionsmitteln einschließen, für das kontinuierliche Verarbeiten in mehreren Durchläufen.

[0041] Wie es hierin angemerkt ist, schließt das bevorzugte Carbonylierungsverfahren das In-Kontakt-Bringen eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Reaktionsbedingungen ein, die ausreichen, um ein Aldehyd herzustellen. Der Gesamtgasdruck von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und olefinischem nichtgesättigtem Reaktionspartner in dem Hydroformylierungsverfahren kann von größer als ungefähr 1 psia (7 kPa) bis auf weniger als ungefähr 10.000 psia (68.948 kPa) reichen. Bevorzugt ist der Gesamtdruck von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und olefinisch ungesättigtem Reaktionspartner kleiner als ungefähr 2.000 psia (13.790 kPa) und weiter bevorzugt kleiner als ungefähr 1.5000 psia (10.342 kPa). Genauer gesagt ist der Kohlenmonoxidpartialdruck des Hydroformylierungsverfahrens dieser Erfindung typischerweise größer als ungefähr 1 psia (7 kPa), bevorzugt größer als ungefähr 3 psia (21 kPa). Der Kohlenmonoxidpartialdruck des Hydroformylierungsverfahrens dieser Erfindung ist typischerweise kleiner als ungefähr 1.000 psia (6.895 kPa), bevorzugt kleiner als ungefähr 750 psia (5.171 kPa). Der Wasserstoffpartialdruck ist typischerweise größer als ungefähr 5 psia (35 kPa), bevorzugt größer als ungefähr 10 psia (69 kPa). Der Wasserstoffpartialdruck ist typischerweise kleiner als ungefähr 1.000 psia (6.896 kPa), bevorzugt kleiner als ungefähr 750 psia (5.171 kPa). Im Allgemeinen kann das molare Verhältnis H₂/CO von gasförmigem Wasserstoff zu Kohlenmonoxid größer sein als ungefähr 1/10 und bevorzugt gleich oder größer als ungefähr 1/1. Das molare Verhältnis H₂/CO kann kleiner sein als ungefähr 100/1 und bevorzugt gleich oder kleiner als ungefähr 10/1.

[0042] Weiter ist zu dem Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung zu sagen, dass die Reaktionstemperatur von dem bestimmten olefinischen Reaktionsmittel und dem verwendeten Metallkatalysator abhängt, ebenso wie von der gewünschten Effizienz. Im Allgemeinen sind Hydroformylierungen bei Reaktionstemperaturen von größer als ungefähr 30°C und bevorzugt größer als ungefähr 40°C geeignet. Im Allgemeinen sind Hydroformylierungen bei Reaktionstemperaturen von weniger als ungefähr 150°C und bevorzugt weniger als ungefähr 120°C geeignet. Alphaolefine werden weiter bevorzugt bei einer Temperatur von größer als ungefähr 40°C und kleiner als ungefähr 80°C hydroformyliert, wogegen weniger reaktive Olefine, wie z. B. Isobutylen und interne Olefine am meisten bevorzugt bei einer Temperatur von größer als ungefähr 50°C und weniger als ungefähr 120°C hydroformyliert werden.

[0043] Das Carbonylierungsverfahren, und bevorzugt das Hydroformylierungsverfahren, dieser Erfindung kann in einer flüssigen oder einer Gasphase ausgeführt werden, oder bevorzugt in gemischten flüssigen und Gasphasen, welche weiter bevorzugt eine kontinuierliche flüssige Phase und ein Recycle-System in der Gasphase oder eine Kombination von Recycle-Systemen einschließen können. In einer bevorzugten Ausführungsform schließt das Verfahren ein kontinuierliches homogenes Katalyseverfahren ein, worin die Carbonylierung in Gegenwart eines freien Phosoxophitliganden und irgendeines üblichen Lösungsmittels durchgeführt wird, wie es hierin oben beschrieben ist.

[0044] In dem bevorzugten Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung ist die Olefinumwandlung im Allgemeinen größer als ungefähr 70 Mol-%. Für die Zwecke dieser Erfindung soll die „Olefinumwandlung“ definiert sein als der Molprozentanteil an zugeführtem Olefin, der in alle Produkte umgewandelt wird. Die Olefinumwandlung wird abhängig von dem spezifischen Olefinreaktionsmittel, der spezifischen Art des Katalysators und den spezifischen angewendeten Verfahrensbedingungen variieren. Bevorzugt ist die Olefinumwandlung größer als ungefähr 80 Mol-%, weiter bevorzugt größer als ungefähr 90 Mol-% und am meisten bevorzugt größer als ungefähr 95 Mol-%.

[0045] In gleicher Weise ist in dem bevorzugten Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung die Ausbeute an Aldehydprodukt, d. h. 6-Hydroxyhexanal, die erreicht wird, im Allgemeinen größer als ungefähr 70 Mol-%. Für die Zwecke dieser Erfindung wird die „Ausbeute“ definiert als der Molprozentanteil an Aldehydprodukt, das hergestellt wird, bezogen auf die Gesamtmenge an in das Verfahren zugeführtem Olefin. Wiederum wird die Ausbeute an hergestelltem Aldehyd variieren, bezogen auf den spezifischen Olefinreaktionspartner, die spezifische Form des Katalysators und die spezifischen angewendeten Verfahrensbedingungen. Bevorzugt ist die Ausbeute an Aldehyd größer als ungefähr 75 Mol-%, weiter bevorzugt größer als ungefähr 80 Mol-% und am meisten bevorzugt größer als ungefähr 85 Mol-%. Ein zusätzlicher Vorteil des Verfahrens dieser Erfindung liegt

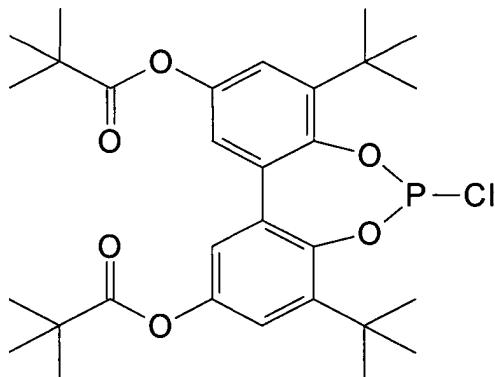
in dem hohen molaren Verhältnis von normalen (linearen) zu Iso- (verzweigten) (N:I) Aldehydprodukten, die erhalten werden, wenn normale Aldehyde die gewünschten Produkte sind. Typischerweise ist das N:I molare Verhältnis größer als ungefähr 10:1, bevorzugt größer als ungefähr 20:1, weiter bevorzugt größer als ungefähr 30:1 und besonders bevorzugt größer als ungefähr 50:1. In einigen Fällen wurde ein N:I molares Verhältnis von größer als 100:1 beobachtet. Das Verfahren dieser Erfindung weist auch annehmbare Reaktionsraten auf und wünschenswert niedrige Selektivitäten für die Isomerisationsprodukte und für hydrierte Produkte.

[0046] Letztlich haben die Aldehydprodukte des Hydroformylierungsverfahrens einen breiten Bereich für die Anwendbarkeit, der gut bekannt ist und in dem Stand der Technik dokumentiert ist, z. B. sind sie insbesondere als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Alkoholen und Aciden verwendbar.

[0047] Die folgenden Beispiele sind für die vorliegende Erfindung erläuternd und sollen nicht so betrachtet werden, dass sie diese beschränken. Variationen bei den Durchführungsparametern, wie z. B. den Reaktionspartnern, Verfahrensbedingungen, Formen des Übergangsmetall-Ligandkomplexkatalysators und der Phosoxophitligandenspezies, die alle in den Umfang der Ansprüche fallen, werden den Fachleuten auf diesem Gebiet auf Basis der Beschreibung und den hierin enthaltenen Beispielen offensichtlich sein. Alle Teile, Prozentsangaben und Anteile, auf die hierin Bezug genommen wird, sind in Gewicht angegeben, soweit es nicht anders angezeigt ist.

Beispiel 1 – Herstellung von Phosphormonochloridit

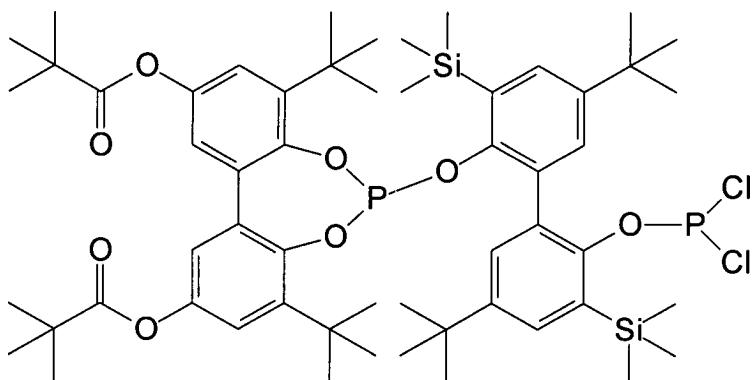
[0048] 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-di-t-pivaloyloxy-2,2'-biphenylphosphormonochloridit (PIV-PCI) der folgenden Formel



wurde wie folgt hergestellt. In eine 250-ml-Rundbodenflasche wurde 3,3'-Di-tbutyl-5,5'-di-t-pivaloyloxy-2,2'-biphenol (PIV-Diol) (7,63 g, 15,3 mmol), Diethylether (80 ml), Tetrahydrofuran (40 ml) und N,N-Dimethylanilin (DMA, 3,90 g, 32,2 mmol) zugegeben. Phosphortrichlorid (2,20 g, 16,0 mmol) wurde in eine separate Flasche gegeben und mit Diethylether (10 ml) verdünnt. Nach dem Kühlen beider Lösungen auf -30°C wurde die Etherlösung, die das Phosphortrichlorid enthielt, schnell zu der THF-Etherlösung, die das PIV-Diol und DMA enthielt, zugegeben. Nachdem 1 h gerührt war, während welcher Zeit die Lösung bis auf Umgebungstemperatur angewärmt wurde, wurde eine ^{31}P -NMR-Probe genommen. Die NMR-Daten, die sofort erhalten wurden, zeigten, dass die Reaktion vollständig war. Ein festes Produkt, einschließlich des Hydrochloridsalzes von N,N-Dimethylanilin wurde gefiltert und mit Ether gewaschen. Das Filtrat wurde bis nahezu zur Trockenheit eingedampft, um ein zweites festes Produkt zu erhalten. Es wurde Toluol (15 ml) zu dem zweiten festen Produkt zugegeben, und dann wurde es eingedampft, um PCl_3 zu entfernen, was ein weißes festes Rohprodukt ergab. Das Rohprodukt wurde in Acetonitril für 30 min zermahlen; das gereinigte Produkt wurde durch Filtration gesammelt. Zwei zusätzliche Ernten von Kristallen wurde aus dem Filtrat erhalten. Die kombinierten Ausbeuten von gereinigtem PIV-PCI-Produkt (6.26g, 73%; ^{31}P NMR{ ^1H } (122MHz, CDCl_3 , δ): 172 ppm).

Beispiel 2 – Herstellung der Phosoxophitzusammensetzung mit Formel M

[0049] Eine Dichlorobisphosphit-Zusammensetzung (PIV-TMS- PCl_2) mit der Formel, die unten gezeigt ist, wurde wie folgt hergestellt:



[0050] Zu einer kalten (-30°C) Lösung, die Tetrahydrofuran (10ml), Triethylamin (0,537g, 5,062 mmol), und Phosphormonochlorid PIV-PCI aus Beispiel 1 (3,00 g, 5,38 mmol) enthielt, wurde schnell eine kalte (-30°C) Lösung zugegeben, die Tetrahydrofuran (10 ml) und 3,3'-Bis(trimethylsilyl)-5,5'-di-t-butyl-2,2'-biphenol (TMS-Diol) (2,358 g, 5,325 mmol) enthielt. Nach Rühren der sich ergebenden Reaktionsmischung für 30 min bei Umgebungstemperatur wurde ein Triethylaminhydrochloridsalz durch Filtration entfernt. Nach dem Kühlen des Filtrats auf -30°C wurde PCl_3 (1,08 g, 7,86 mmol) zugegeben, gefolgt von Triethylamin (0,75 g, 7,86 mmol). Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine zweite Charge von Triethylaminhydrochloridsalz durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingedampft und der feste Rest in Acetonitril zermahlen, um gereinigtes PIV-TMS- PCl_2 zu ergeben. Die Ausbeute aus den kombinierten zwei Schritten: 4,79g, 88 %. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,66 MHz, THF, δ) von PIV-TMS- PCl_2 : Haupt-Diastereomer (90 %): 139,64 und 203,57 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 3,8$ Hz, 0,9 P jedes); Neben-Diastereomer (10 %): 142,08 und 202,88 ppm (s, 0,1 P jedes).

[0051] Eine neue Phosoxophitzusammensetzung mit der generischen Formel A und der spezifischen Formel M, die hier oben gezeigt sind, wurde wie folgt hergestellt. Eine erste Lösung wurde durch Lösen von 3,5-Dibromsalicylsäure (1,40 g, 4,59 mmol) und Triethylamin (1,20 g, 11,9 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) hergestellt. Eine zweite Lösung wurde durch Lösen des PIV-TMS- PCl_2 (4,91 g, 4,59 mmol), das hier zuvor hergestellt wurde, in Tetraydrofuran (50 ml) hergestellt. Beide Lösungen wurden auf -30°C gekühlt und die erste Lösung wurde zu der zweiten Lösung zugegeben. Die sich ergebende Mischung wurde gerührt, es wurde gestattet, dass sie sich auf Raumtemperatur erwärmt und dann wurde sie gefiltert, um das Triethylaminhydrochloridsalz zu entfernen. Das Filtrat wurde eingedampft und der sich ergebende feste Rest in Acetonitril zerrieben. Die Acetonitrilmischung wurde gefiltert und getrocknet, um eine Phosoxophitzusammensetzung der Formel M (5,34 g, 90 % isolierte Ausbeute) zu ergeben. Es wurden vier Diastereomere in dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 61:23:13:3 beobachtet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,66 MHz, THF, δ): Diastereomer 1 (61 %): 121,39 und 140,50 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 4,1$ Hz); Diastereomer 2 (23 %): 116,53 und 140,74 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 10,1$ Hz); Diastereomer 3 (13 %): 120,89 und 143,09 ppm (s); Diastereomer 4 (3 %): 116,06 und 140,50 ppm (s).

Beispiel 3 – Organophosoxophitliganden und Hydroformylierungsverfahren

[0052] Phosoxophitliganden N, O, Q, R, FF und GG, die in der am meisten bevorzugten Beispieldliste hierin zuvor gezeigt sind, wurden in einer Weise synthetisiert, die analog zu der Herstellung ist, die für die Phosoxophitzusammensetzung M in Beispiel 2 dargestellt ist. Die folgenden spezifischen Reaktionspartner wurden verwendet.

[0053] Phosoxophit N wurde durch Reagieren von PIV-TMS- PCl_2 , das in Beispiel 2 hergestellt wurde, mit 3,5-Diisopropylsalicylsäure hergestellt. Gereinigte Ausbeute: 80 %. Es wurden vier Diastereomere in dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 56:26:15:3 beobachtet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,66 MHz, CDCl_3 , δ): Diastereomer 1 (56 %): 120,84 und 140,26 ppm (s); Diastereomer 2 (26 %): 117,48 und 141,05 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 9,5$ Hz); Diastereomer 3 (15 %): 121,30 und 143,11 ppm (s); Diastereomer 4 (3 %): 117,35 und 140,82 ppm (s).

[0054] Phosoxophit O wurde durch Reagieren von PIV-TMS- PCl_2 , hergestellt in Beispiel 2, mit 2-Ethyl-2-hydroxybuttersäure hergestellt. Gereinigte Ausbeute: 95 %. Es wurden vier Diastereomere in dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 45:33:12:10 beobachtet. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121,66 MHz, THF, δ): Diastereomer 1 (45 %): 135,65 und 140,74 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 8,1$ Hz); Diastereomer 2 (33 %): 134,98 und 140,54 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 3,6$ Hz); Diastereomer 3 (12 %): 136,79 und 142,43 ppm (s); Diastereomer 4 (10 %): 136,24 und 141,85 ppm (s).

[0055] Phosoxophit Q wurde durch Reagieren von 3,3'-Di(trimethylsilyl)-5,5-di-t-butyl-2,2'-biphenol mit Phos-

phortrichlorid hergestellt, um das entsprechende Phosphormonochloridit TMS-PCl zu ergeben, welches mit 3,3'-Di-t-butyl-5,5-di-t-pivaloyloxy-2,2'-biphenol (PIV-Diol) und Phosphortrichlorid umgesetzt wurde, um das entsprechende Dichlorobisphosphitprodukt TMS-PIVPCl zu ergeben, welches mit 3,5-Dibromsalicylsäure umgesetzt wurde, um Phosoxophit Q zu ergeben. Gereinigte Ausbeute: 90 %. Es wurden drei Diastereomere in dem ^{31}P { ^1H } NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 77:20:3 beobachtet. ^{31}P { ^1H } NMR (121,66 MHz, CDCl_3 , δ): Diastereomer 1 (77%): 119,88 und 143,38 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 3,5$ Hz); Diastereomer 2 (20%): 116,52 und 142,16 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 25,7$ Hz); Diastereomer 3 (3%): 117,22 und 141,55 ppm.

[0056] Phosoxophit R wurde durch Reagieren des TMS-PIV-PCl₂, das hierin zuvor hergestellt wurde, mit 3,5-Diisopropylsalicylsäure hergestellt. Gereinigte Ausbeute: 85 %. Zwei Diastereomere wurden in dem ^{31}P { ^1H } NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 82:18 beobachtet. ^{31}P { ^1H } NMR (121,66 MHz, CDCl_3 , δ): Diastereomer 1 (82%): 120,35 und 143,30 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 5,4$ Hz); Diastereomer 2 (18%): 117,46 und 143,15 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 25,3$ Hz);

Phosoxophit FF wurde durch Reagieren des Monochloridit PIV-PCl, hergestellt in Beispiel 1, mit 3,3'-Di(trimethylsilyl)-5,5'-di(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2'-biphenol und Phosphortrichlorid hergestellt, um das entsprechende Dichlorobisphosphit PIV-TMP-PCl₂ zu ergeben, welches mit 3,5-Dibromsalicylsäure umgesetzt wurde, um Phosoxophit FF zu ergeben. Gereinigte Ausbeute: 79%. Es wurden drei Diastereomere in dem ^{31}P { ^1H } NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 78:13:9 beobachtet. ^{31}P { ^1H } NMR (121,66 MHz, CDCl_3 , δ): Diastereomer 1 (78%): 120,67 und 139,37 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 3,3$ Hz); Diastereomer 2 (13%): 114,80 und 138,91 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 6,8$ Hz); Diastereomer 3 (9%): 121,62 und 140,54 ppm.

[0057] Phosoxophit GG wurde durch Reagieren des Dichlorobisphosphit PIV-TMP-PCl₂, das hierin zuvor hergestellt wurde, mit 3,5-Di(isopropyl)salicylsäure hergestellt. Gereinigte Ausbeute: 78 %. Es wurden drei Diastereomere in dem ^{31}P { ^1H } NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 73:18:9 beobachtet. ^{31}P { ^1H } NMR (121,66 MHz, CDCl_3 , δ): Diastereomer 1 (73%): 118,80 und 139,29 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 4,4$ Hz); Diastereomer 2 (18%): 115,04 und 139,96 ppm (d, $J_{\text{P}-\text{P}} = 9,4$ Hz); Diastereomer 3 (9%): 121,01 and 140,79 ppm.

[0058] Die Phosoxophitzusammensetzungen wurden als Liganden in der Hydroformylierung von 3-Pentenol in einem Parr-Reaktor, der unter Druck gesetzt war, bewertet. Das allgemeine Verfahren für jede Reaktion war wie folgt. Der Reaktor wurde gereinigt, zusammengesetzt, evakuiert, unter Stickstoff gesetzt und dann mit Stickstoff bei der Reaktionstemperatur auf ein Leck getestet. Eine Katalysatorlösung, die den Phosoxophitliganden, Rh(CO)₂acac und eine Base (entweder NN-Dimethylanilin oder N,N-Diisopropylethylamin) enthielt, wurde in Tetrahydrofuran (5 g) und Tetraglykolether (20 g) hergestellt. Eine olefinhaltige Lösung wurde hergestellt, die 3-Pentenol und einen internen Standard enthielt. Eine Startprobe wurde aus der 3-Pentenollösung (0,10 ml) entnommen und mit ungefähr 0,2 ml Tetrahydrofuran und ungefähr 0,2 ml Tetraglykolether für die Gaschromatographie(GC)-Analyse verdünnt. Unter Stickstoff wurde die Katalysatorlösung in den Reaktor zugegeben und die Olefinlösung wurde in einen Olefin-Injektionszylinder, der an den Reaktor angebracht war, zugegeben. Beide Lösungen wurden dreimal mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei den Reaktionspartialdrücken gespült. Der Reaktor wurde dann verschlossen, gerührt und unter Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Partialdrücken von 5 psia unterhalb der gewünschten Reaktionspartialdrücke erwärmt. Wenn die Reaktionslösung die Zieltemperatur erreicht hatte, wurde die Olefinlösung in den Reaktor mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Partialdrücken von 10 psi oberhalb der gewünschten Reaktionspartialdrücke hineingedrückt. Unmittelbar nach der Zugabe des Olefins wurde der Druck in dem Reaktor auf die gewünschten Partialdrücke von Kohlenmonoxid und Wasserstoff eingestellt und als Gesamtreaktionsdruck bezeichnet. Der Reaktor wurde dann mit einem 1:1-Volumenverhältnis von H₂/CO-Synthesegas bei dem Reaktionsdruck beladen. Zwei bis vier Proben wurden während des Laufs der Reaktion für die GC-Analyse entnommen. Es wurde zu jeder GC-Probe Isopren zugegeben, um den Rhodiumkatalysator zu deaktivieren. Am Ende der Reaktion wurde eine ^{31}P NMR-Probe entnommen. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Hydroformylierung von 3-Pentenol unter Verwendung eines Rh (Phosoxophit)-Katalysators

Phos-oxo-phit	[Rh] ppm	CO/H ₂ psia	L/Rh Mol-Verhältnis	Temp °C	Olefin Umw. ¹ Mol-%	6HH ² Mol-%	N:I ³ Mol	Rate ⁴ M/h
M	303	15/15	2,4	53	98	87	14	1,2 (19%)
N	301	15/15	2,4	60	100	78	9.6	1,2 (28%)
O	300	33/67	3	75	99	74	6.7	0,94 (29%)
Q	151	15/15	3,0	53	100	89	28	0,44 (45%)
R	315	15/15	2,4	60	100	79	15	1,02 (26%)
FF	308	16/16	2,4	52	100	85	38	0,59 (23%)
GG	305	26/32	2,4	63	97	80	34	0,53 (15%)

1. Olefin-Umw. (Mol-%) = Molprozent an zugeführtem Olefin, das in alle Produkte umgewandelt wurde.

2. 6HH (Mol-%) = Ausbeute an 6-Hydroxyhexanal, als Mol-%, bezogen auf die ursprüngliche Olefinzufuhr.

3. N:I (Mol) = molares Verhältnis von normalem Produkt zu Isoproducten.

4. Rate (M/h) = mittlere initiale Reaktionsrate in g-Molen Hydroformylierungsprodukt, gebildet je Liter pro Stunde (bei spezifischer Umwandlung).

[0059] Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass die Phosoxophitzusammensetzungen dieser Erfindung geeigneterweise verwendet werden können als Liganden in Gruppe-VIII-Übergangsmetallkomplexkatalysatoren, die in der Hydroformylierung von internen Olefinen aktiv sind. Der Katalysator, der *in situ* unter Reaktionsbedingungen gebildet wird, erreichte eine hohe Umwandlung des internen C₅-Olefins, eine hohe Selektivität für das normale C₆-Aldehydprodukt mit einer hohen Isomerisationsselektivität und eine akzeptable Reaktionsrate.

Beispiel 4

[0060] Die Phosoxophitzusammensetzungen DD und Z wurden in einer Weise hergestellt, die analog ist zu der Synthese von Beispiel 2. Die spezifischen verwendeten Reaktionspartner waren die folgenden.

[0061] Phosoxophit DD wurde durch Reagieren von 3,3'-Di(trimethylsilyl)-5,5'-di-t-butyl-2,2'-biphenol mit Phosphortrichlorid hergestellt, um das entsprechende Phosphormonochloridit TMS-PCl herzustellen, welches mit 3,3'-Trimethylsilyl-5,5'-di-t-butyl-2,2'-biphenol und Phosphortrichlorid umgesetzt wurde, um das entsprechende Dichlorobisphosphit TMS-TMS-PCl₂ zu ergeben, welches mit 3,5-Di(isopropyl)salicylsäure umgesetzt wurde, um den Phosoxophitliganden DD zu ergeben. Gereinigte Ausbeute: 83%. Es wurden vier Diastereomere in dem ³¹P {¹H} NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 62:30:6:2 beobachtet. ³¹P {¹H} NMR (121,66 MHz, THF, δ): Diastereomer 1 (62%): 120,39 und 143,14 ppm; Diastereomer 2 (30%): 117,17 und 143,90 ppm; Diastereomer 3 (6%): 121,81 und 143,34 ppm; Diastereomer 4 (2%): 116,32 und 141,65 (s).

[0062] Phosoxophit Z wurde durch Reagieren von 3,3'-Di(trimethylsilyl)-5,5'-di-f-butyl-2,2'-biphenol mit Phosphortrichlorid hergestellt, um das entsprechende Phosphormonochloridit TMS-PCl herzustellen, welches dann

mit 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-di(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2'-biphenol und Phosphortrichlorid umgesetzt wurde, um das entsprechende Dichlorobisphosphit zu ergeben, welches mit 3,5-Di(isopropyl)salicylsäure umgesetzt wurde, um den Phosoxophitliganden Z zu ergeben. Gereinigte Ausbeute: 83%. Es wurden drei Diastereomere in dem ^{31}P { ^1H } NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 84:14:2 beobachtet. ^{31}P { ^1H } NMR (121,66 MHz, CDCl_3 , δ): Diastereomer 1 (84%): 114,94 und 140,32 ppm (d, $J_{\text{P-P}}$ = 3,2 Hz); Diastereomer 2 (14%): 110,68 und 139,00 ppm (d, $J_{\text{P-P}}$ = 9,6 Hz); Diastereomer 3 (2%): 116,39 und 140,96 ppm (s).

[0063] Die Zusammensetzungen DD und Z wurden bei der Hydroformylierung von 1-Octen und 2-Octen durch die folgenden Verfahren getestet, die gleich zu denen waren, die in Beispiel 3 beschrieben sind. Die Reaktionen wurden unter Verwendung von 300 ppm Rhodium, einem molaren Verhältnis von 2/1 Ligand zu Rhodium in Tetrahydrofuran (ungefähr 10 g) und Tetraglykolether (ungefähr 10 g) unter 50 psia Kohlenmonoxid und 50 psia Wasserstoffgas durchgeführt. Andere Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 hier unten gezeigt.

Tabelle 2 Hydroformylierung von Octenen und Verwendung eines Rh(Phosoxophit)-Katalysators¹

Phosoxo phit	Substrat	Temp. °C	Olefin Umw. ² Mol-%	Sel. Linear ³ Mol-%	Sel. Br ³ Mol-%	Sel. Isom. ³ Mol-%	Sel. Octan ³ Mol-%	Rate ⁴ M/h (%Umw.)
DD	1-Octen	45	100	93,6	1,9	4,5	0,4	1,37 (22%)
	2-Octen	70	96	76,9	6,1	17,1	1,2	0,51 (18%)
Z	1-Octen	45	100	92,9	0,8	5,7	0,5	2,05 (23%)
	2-Octen	70	67	88,1	3,4	8,4	0,1	0,18 (50%)

1. Reaktionsbedingungen: 300 ppm Rh, molares Verhältnis 2/1 Ligand zu Rhodium, 50 psia CO, 50 psia H_2 .

2. Olefinumw.(Mol-%) = Molprozent an zugeführtem Olefin, das in alle Produkte umgewandelt wurde.

3. Selektivitäten für Produkte: lineares C9-Produkt (1-Nonanal), verzweigte C9-Produkte (Br), isomerisiertes C8-Olefin (Isom), und Octan.

4. Rate (M/h) = mittlere initiale Reaktionsrate in Einheiten von Gramm-Mol Hydroformylierungsprodukt, gebildet je Liter pro Stunde (bei spezifischer Umwandlung).

[0064] Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass die Phosoxophitzusammensetzungen DD und Z dieser Erfindung geeigneterweise als Liganden in Gruppe-VIII-Übergangsmetallkomplexen verwendet werden können, die bei der Hydroformylierung von internen und endständigen Olefinen verwendet werden. Die Katalysatoren zeigten eine gute Aktivität und eine gute Selektivität für das lineare Produkt. Eine geringe Isomerisierung von internen Olefinen und eine geringe Hydrierung von gesättigten Produkten wurde gefunden.

Beispiel 5

[0065] Die Phosoxophitzusammensetzung AA, die hierin zuvor gezeigt wurde, wurde in einer Weise synthetisiert, die analog zu der war, die in Beispiel 2 beschrieben ist. Spezifischerweise wurde 3,3'-Trimethylsilyl-5,5'-di-t-butyl-2,2'-biphenol mit Phosphortrichlorid umgesetzt, um das entsprechende TMS-PCI Phosphoromonochlorid zu ergeben, welches mit 3,3'-Di t-butyl-5,5'-di(2,4,6-trimethylphenyl)-2,2'-biphenol und Phosphortrichlorid umgesetzt wurde, um das entsprechende Dichlorobisphosphit zu ergeben, welches mit 3,5-Dibromsalicylsäure umgesetzt wurde, um die Phosoxophitzusammensetzung AA zu ergeben. Gereinigte Ausbeute: 83%. Es wurden zwei Diastereomere in dem ^{31}P { ^1H } NMR-Spektrum in dem Verhältnis nahe zu 87:13 beobachtet. ^{31}P { ^1H } NMR (121,66 MHz, CDCl_3 , δ): Diastereomer 1 (87%): 119,88 und 145,15 ppm (d, $J_{\text{P-P}}$ = 4,5 Hz); Diastereomer 2 (13%): 115,00 und 143,49 ppm (d, $J_{\text{P-P}}$ = 8,5 Hz).

[0066] Die Zusammensetzung AA wurde als ein Ligand in Rhodiumkomplex-katalysierten Hydroformylierungsreaktionen von Styrol, Methylacrylat und Vinylacetat unter Verwendung der Verfahren, die denen glichen, die in Beispiel 3 beschrieben sind, bewertet. Die Reaktionen wurden bei 60°C unter Verwendung eines molaren Verhältnisses von 1,5/1 Ligand zu Rhodium in Tetrahydrofuran (ungefähr 10 g) und Tetraglykolether (ungefähr 10 g) unter 15 psia Kohlenmonoxid und 15 psia Wasserstoffgas durchgeführt. Andere Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind hier unten in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3 – Hydroformylierung (HF) unter Verwendung eines Rh(Phosoxophit AA)-Komplexkatalysators¹

Phosoxophit	Substrat	[Rh] ppm	Umw. % ²	Linear Prod. % ³	Br Prod. %	Hydrog %	N:I	Rate ^a M/h (%Umw) ⁴
AA	Styrol	250	99	91,6	6,4	1,9	14	2,03 (23%)
	Methylacrylat	100	100	91,1	0,9	8,0	101	2,23 (22%)
	Vinylacetat	100	96	10,2	88,2	1,6	0,12	2,58 (28%)

1. Reaktionsbedingungen: molares Verhältnis 1,5/1 Ligand zu Rhodium, 60°C, 15 psia CO, 15 psia H₂.

2. Olefinumw.(Mol-%) = Molprozent an zugeführtem Olefin, das in alle Produkte umgewandelt wurde.

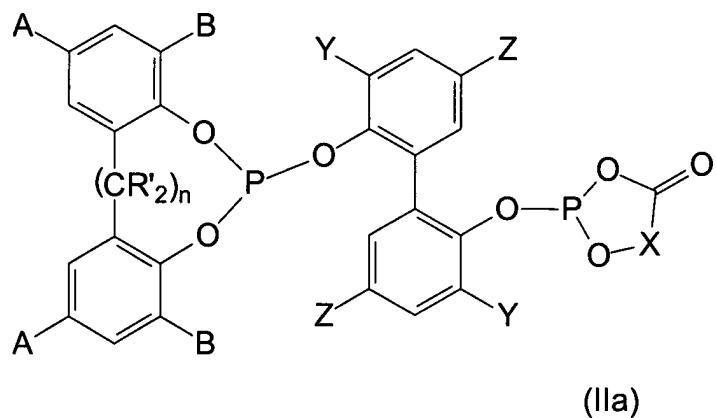
3. Selektivitäten für Produkte: lineares HF-Produkt, verzweigtes (Br) HF-Produkt, hydriertes (Hydrog) Produkt.

4. Rate (M/h) = mittlere initiale Reaktionsrate in Einheiten von Gramm-Mol Hydroformylierungsprodukt, gebildet je Liter pro Stunde (bei spezifischer Umwandlung).

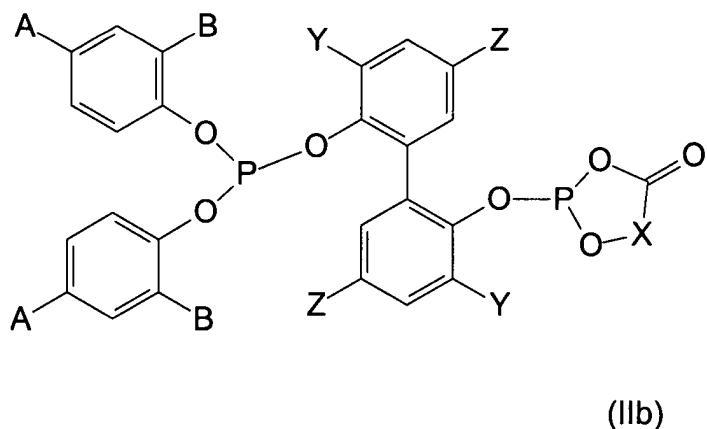
[0067] Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass die Phosoxophitzusammensetzung AA geeigneterweise als ein Ligand in Rhodiumkomplex-katalysierten Hydroformylierungsreaktionen von substituierten Olefinen, wie z. B. Styrol, Methylacrylat und Vinylacetat, welche, insbesondere Styrol und Vinylacetat, die Tendenz haben, stärker verzweigte Aldehyde zu produzieren, angewendet werden kann. Der Katalysator erreichte eine hohe Umsetzung von Olefin, eine überraschende hohe Selektivität für das lineare Hydroformylierungsprodukt aus Styrol und eine vorteilhaft niedrige Hydrierungsaktivität.

Patentansprüche

1. Phosoxophitzusammensetzung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den folgenden Formeln:



und



worin jedes A und Z unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen, monovalenten Hydrocarbylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten; jedes B und Y unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Arylresten, tertiären Alkylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten, unter der Voraussetzung, dass wenigstens ein B oder wenigstens ein Y ein Tri(hydrocarbyl)silylrest ist; jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, monovalenten Alkyl- und monovalenten Arylresten; n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus zweibindigen Alkyl- und Arylresten und substituierten Derivaten davon.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin jedes A und Z unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Halogen-, Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, alicyclischen, Alkoxy-, Aryloxy-, Hydrocarbylcarbonyl-, Hydrocarbylcarboxy- und Tri(hydrocarbyl)silylresten, wobei die Hydrocarbyl- oder Tri(hydrocarbyl)silylreste 1 bis ungefähr 20 Kohlenstoffatome haben; jedes B und Y unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Arylresten, die keine Substituenten in ortho-Positionen haben, tertiären Alkylresten und Tri(hydrocarbyl)silylresten, wobei die Y-Reste von 3 bis ungefähr 30 Kohlenstoffatome haben.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei jedes A unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod, Methyl-, Ethyl-, tert.-Butyl-, Isoamyl-, tert.-Amyl-, tert.-Octyl-, Methoxy-, Acetyl[CH₃C(O)-], Propionyl- [CH₃CH₂C(O)-] und Trimethylacetoxy- [(CH₃)₃C-C(O)O-]-Resten und jedes Z unabhängig voneinander ausgewählt ist aus tert.-Butyl-, tert.-Amyl-, tert.-Octyl-, Tri(methyl)silyl-, Tri(ethyl)silyl-, Xylylen, Dimethylphenylen, Diethylphenylen, Trimethylphenylen und Trimethylacetoxyresten.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei jedes B unabhängig voneinander ausgewählt ist aus tert.-Butyl-, Trimethylsilyl-, Phenyl-, 3,5-Dimethylpheny- und 3,4,5-Trimethylphenylresten und jedes Y unabhängig voneinander ausgewählt ist aus tert.-Butyl- und Trimethylsilylresten.

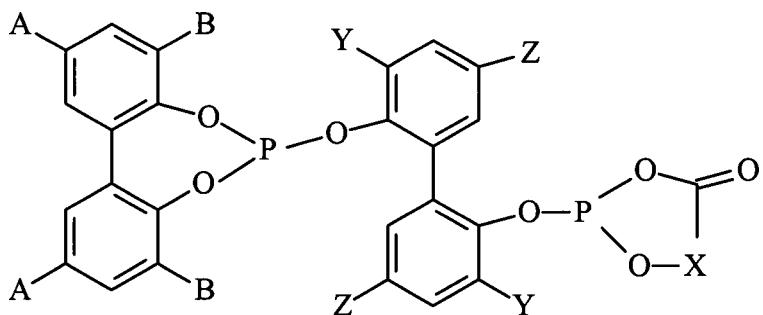
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin beide Bs Tri(hydrocarbyl)silylreste sind oder beide Ys Tri(hydrocarbyl)silylreste sind.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin X ein zweibindiger Alkyl- oder Arylrest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylen (-CH₂-), Ethylen (-CH₂CH₂-), 1,3-Propylen (-CH₂CH₂CH₂-), 1,2-Phenylen

(-C₆H₄-), 1,2-Naphthylen (-C₁₀H₆-), 2,3-Naphthylen (-C₁₀H₆-), 3,5-Dichlor-1,2-phenylen, 3,5-Dibrom-1,2-phenylen, 3-Iod-5-methyl-1,2-phenylen, 3,5-Diisopropyl-1,2-phenylen, 3,5,6-Trichlor-1,2-phenylen, 3-Phenyl-1,2-phenylen, 1,1-Diethyl-1,1-methylen, 1,1-Cyclohexyliden, 1,1-Cycloheptylidien und 3-Isopropyl-6-methyl-1,2-phenylen.

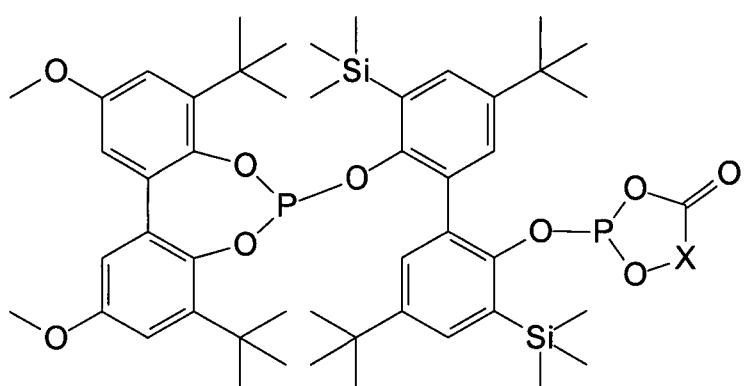
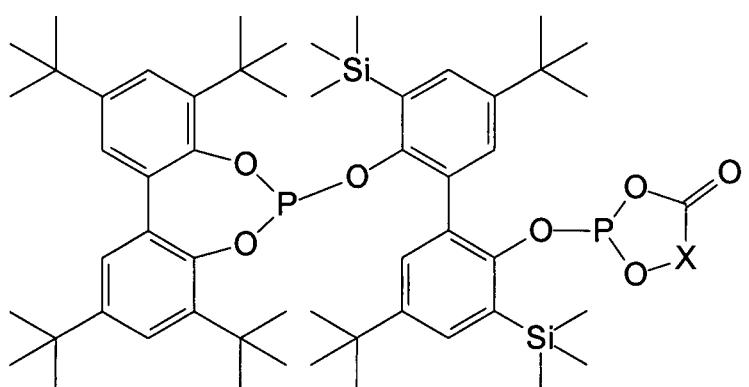
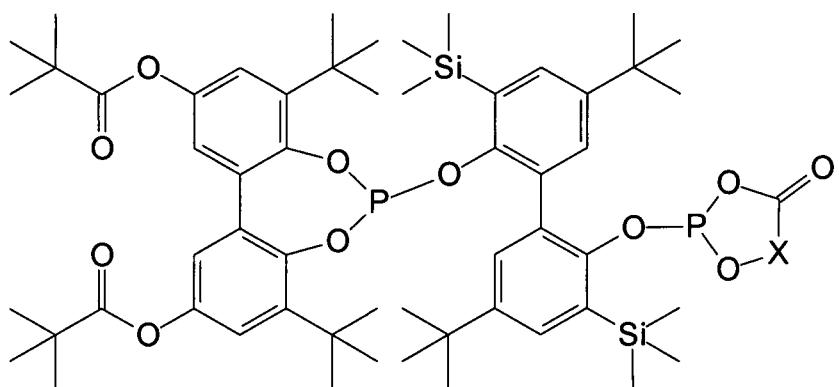
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin jedes R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl- und Phenylresten.

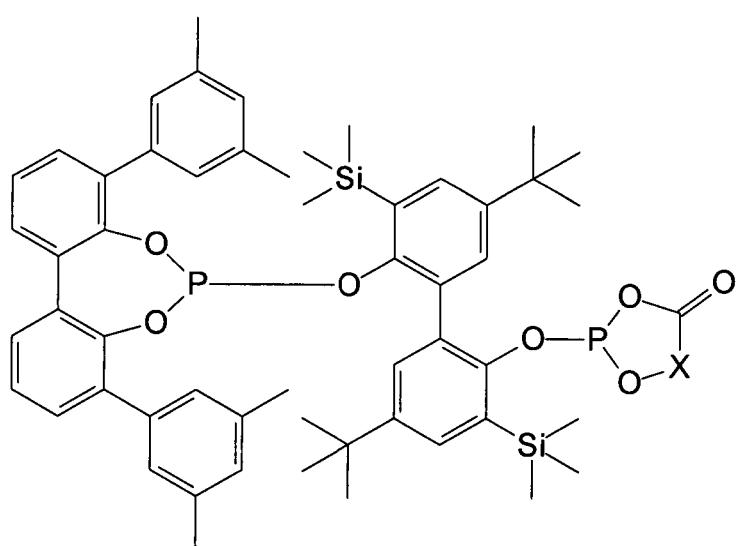
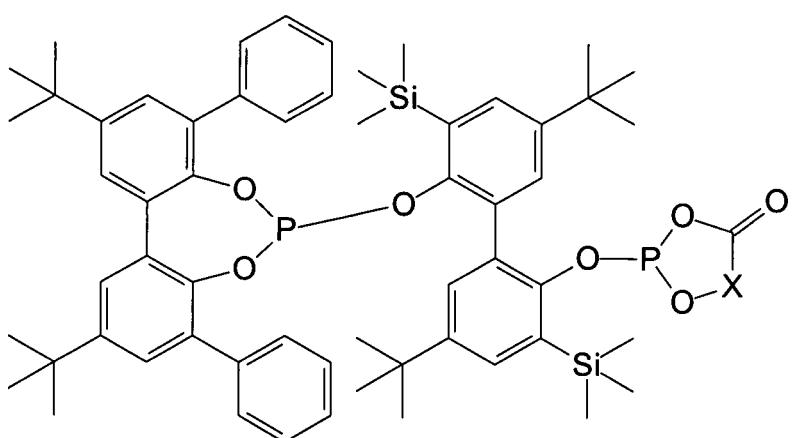
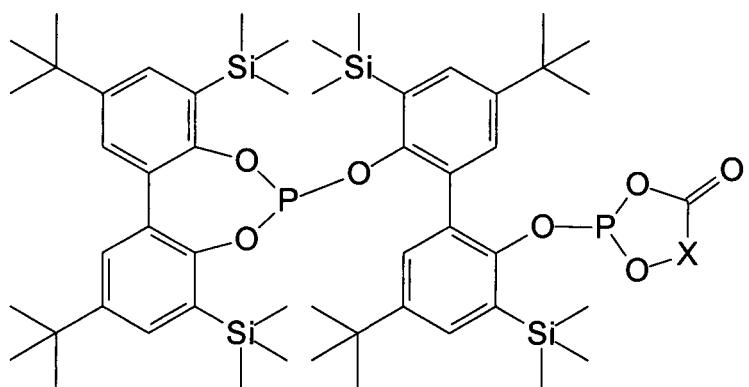
8. Zusammensetzung IIa nach Anspruch 1, worin n gleich 0 ist und die Zusammensetzung durch die Formel dargestellt wird:

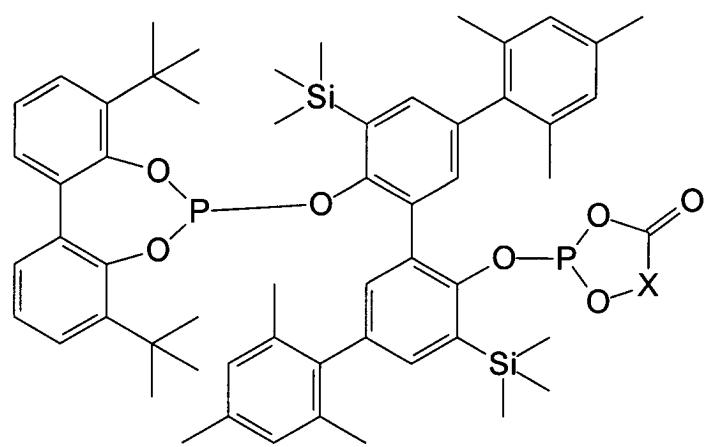
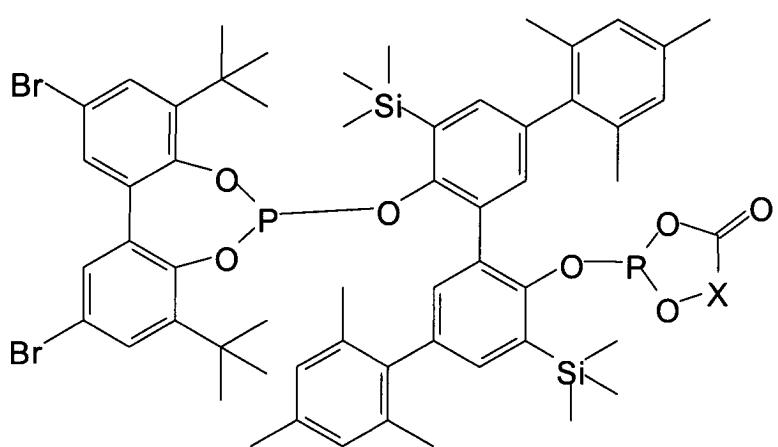
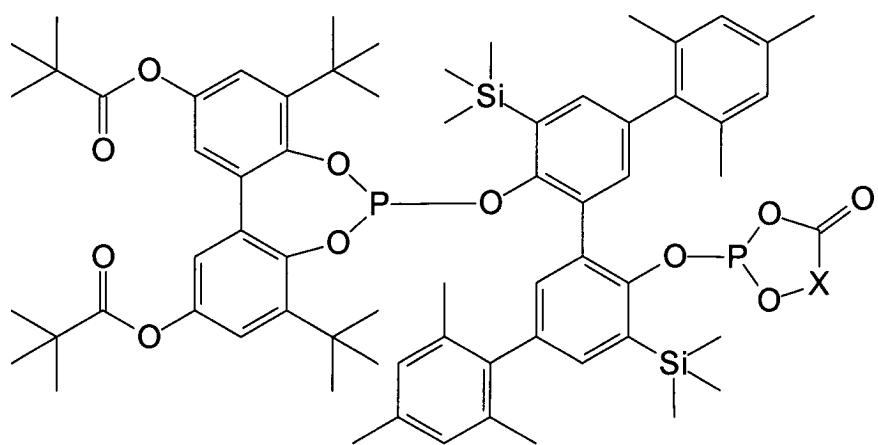


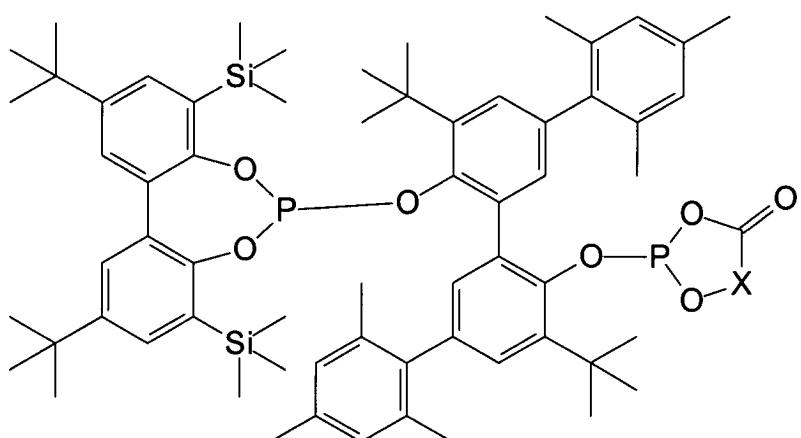
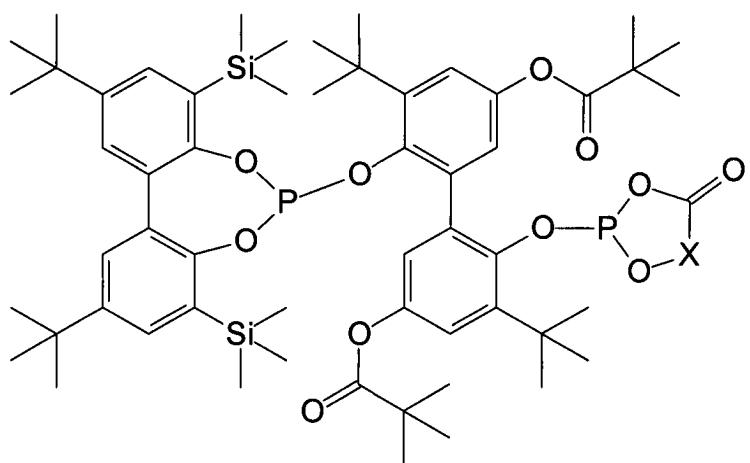
worin A, B, Y und Z wie in Anspruch 1 definiert sind.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den folgenden Formeln, worin X ein zweibindiger Alkyl- oder Arylrest aus 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist (X enthält darüber hinaus optional einen oder mehrere Substituenten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen):

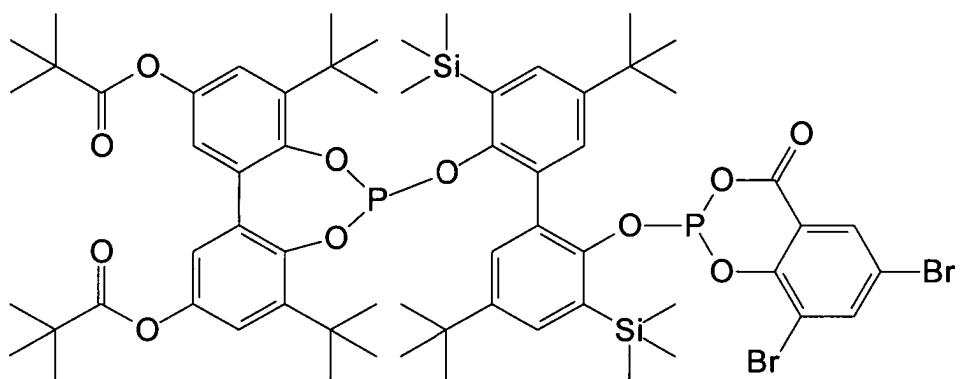


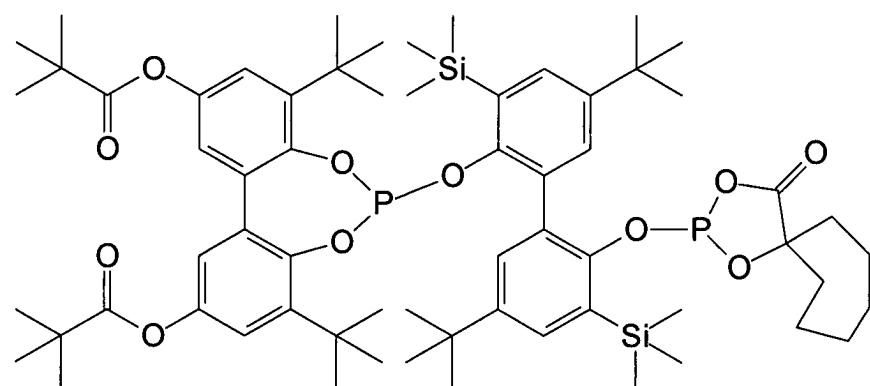
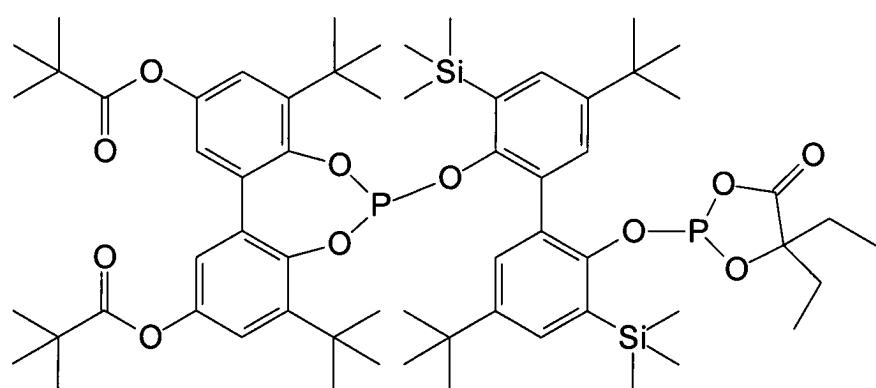
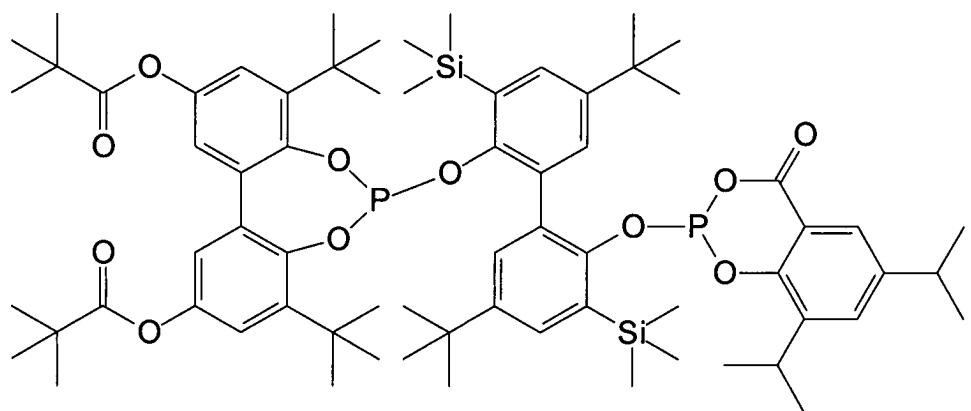


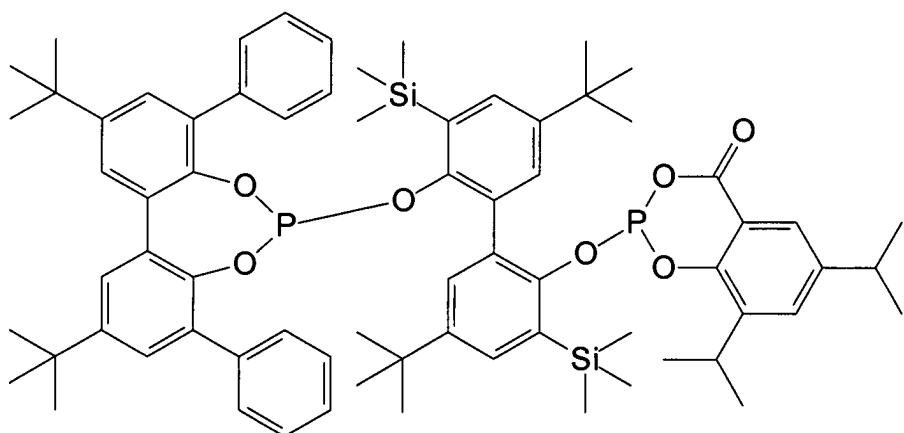
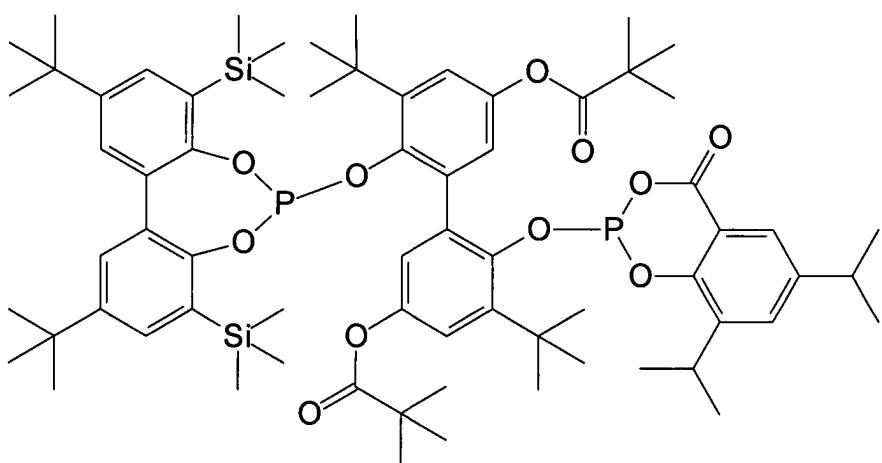
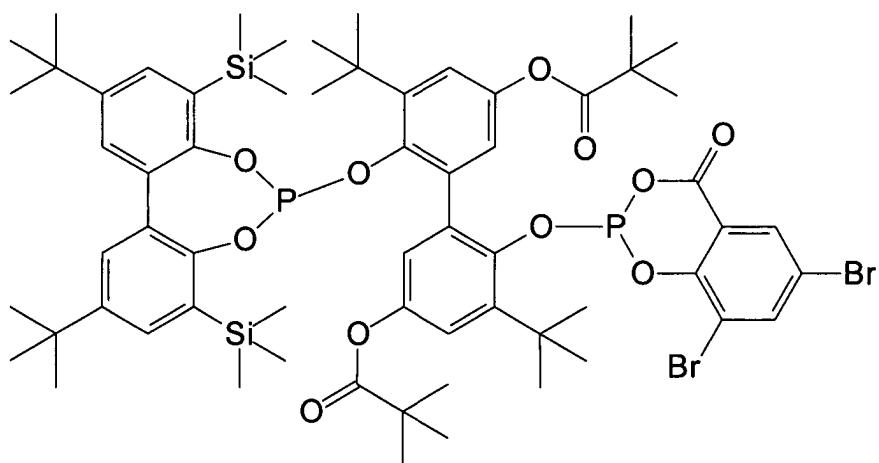


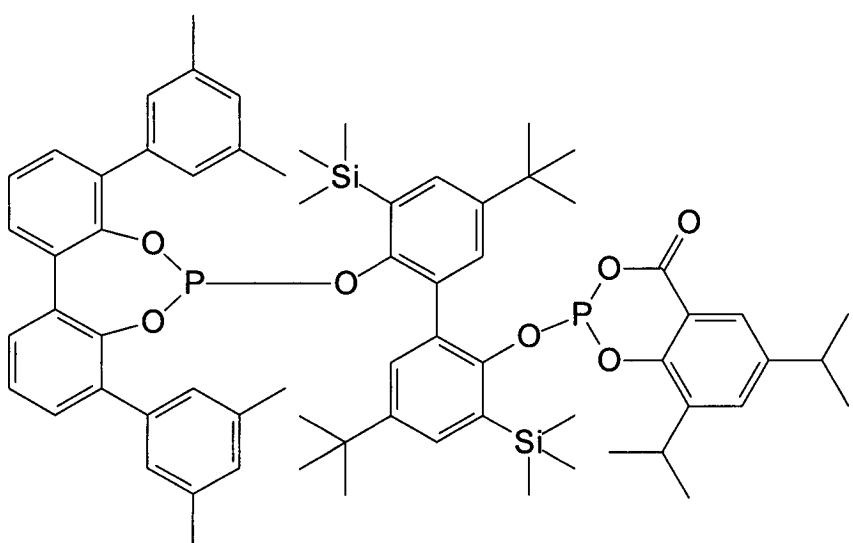
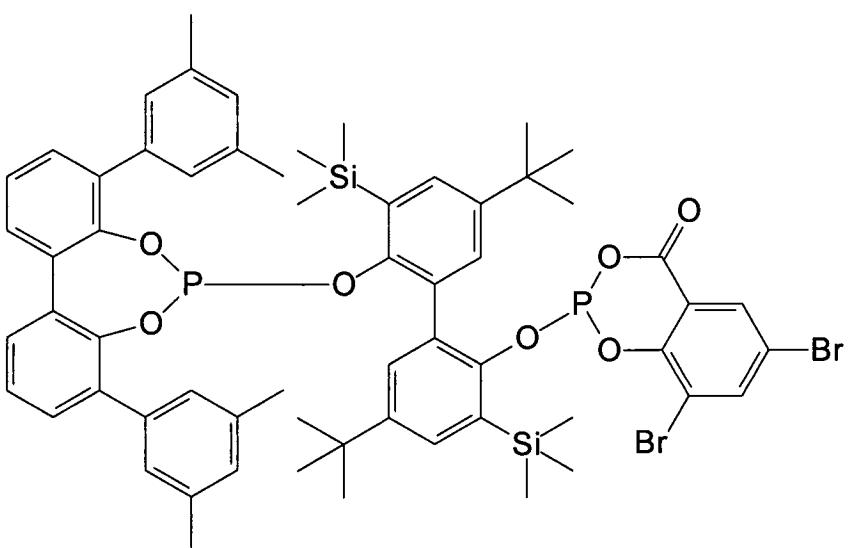
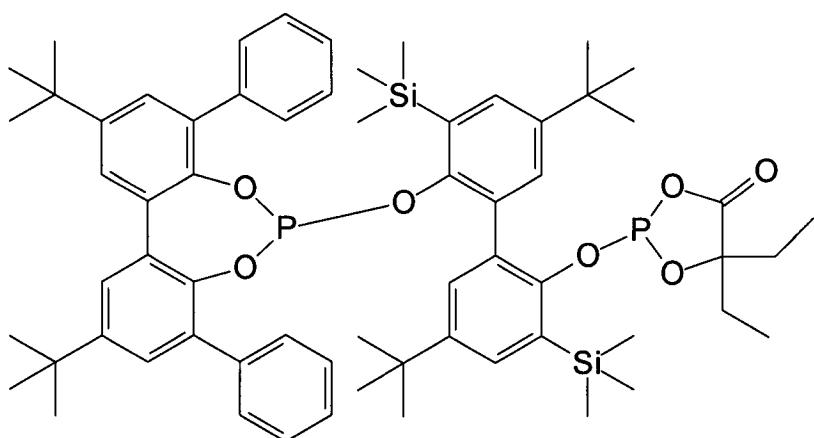


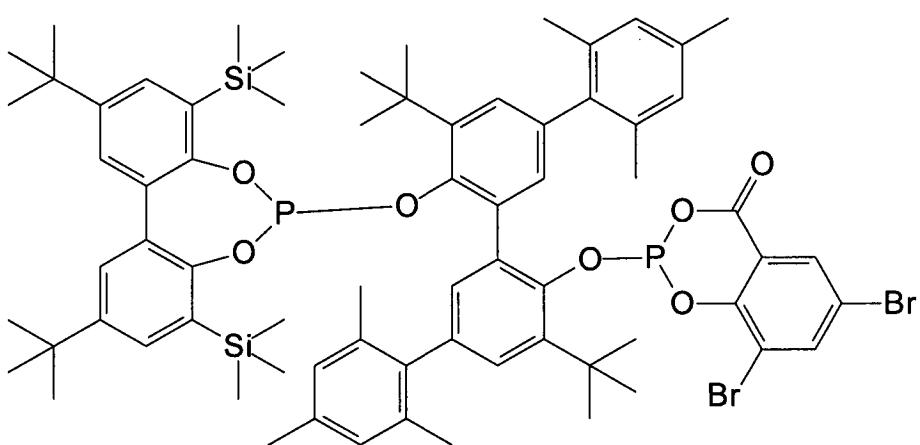
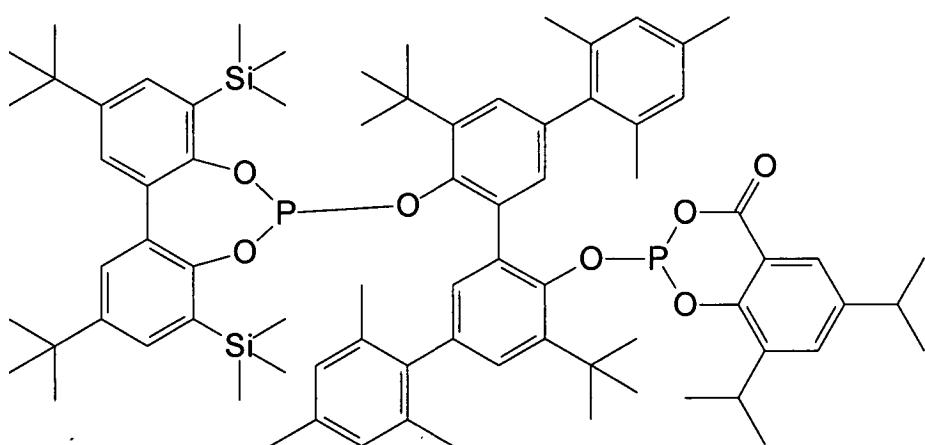
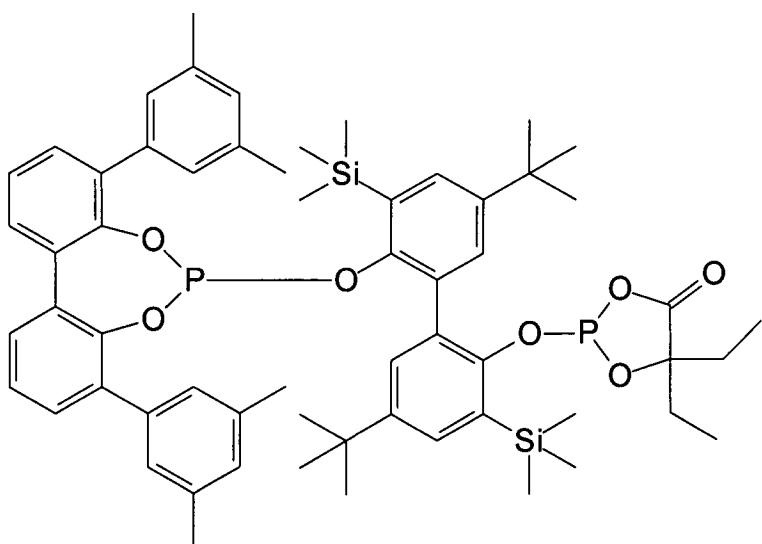
10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

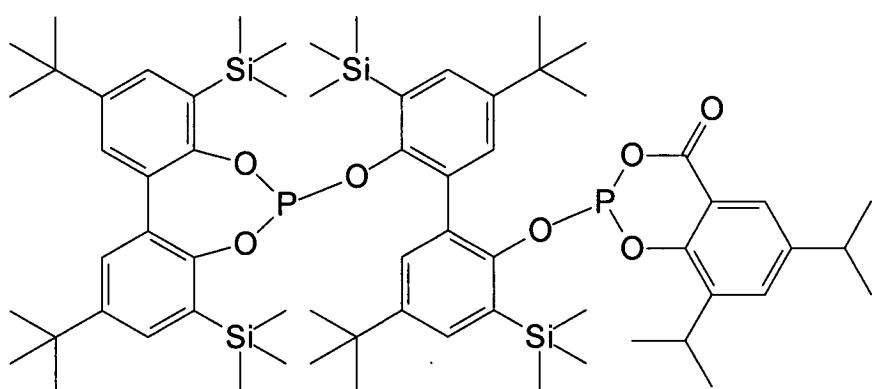
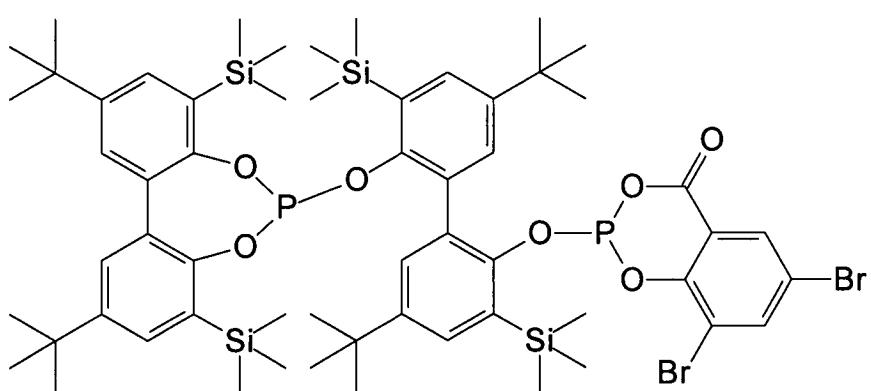
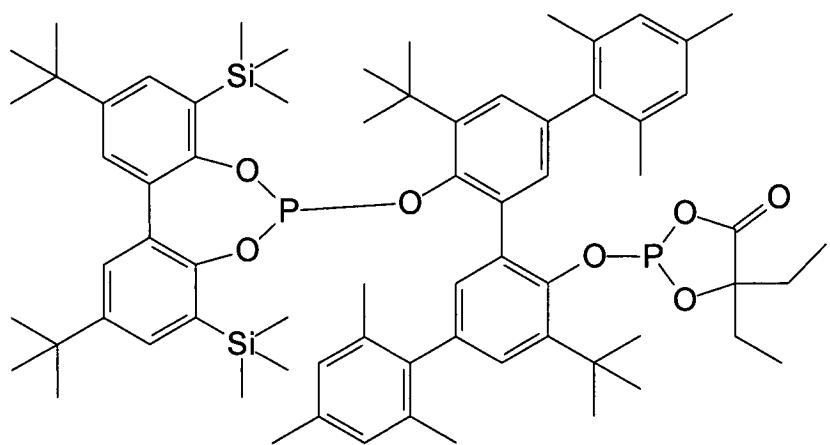


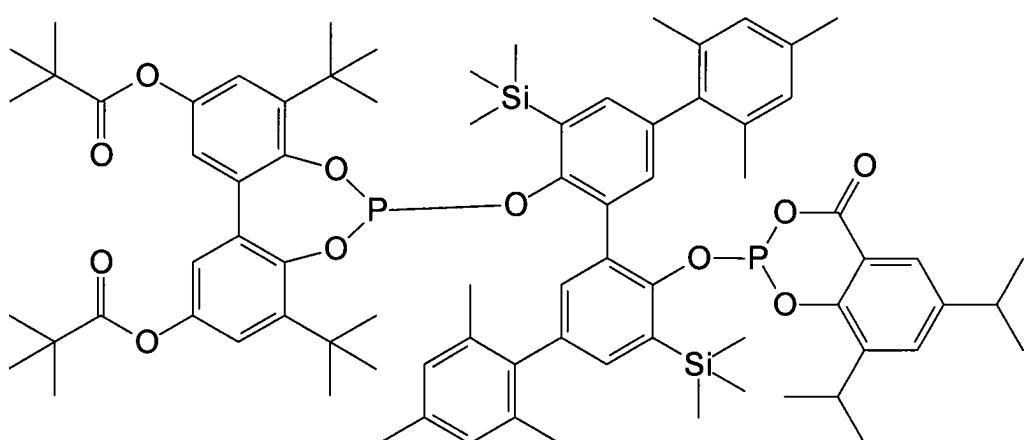
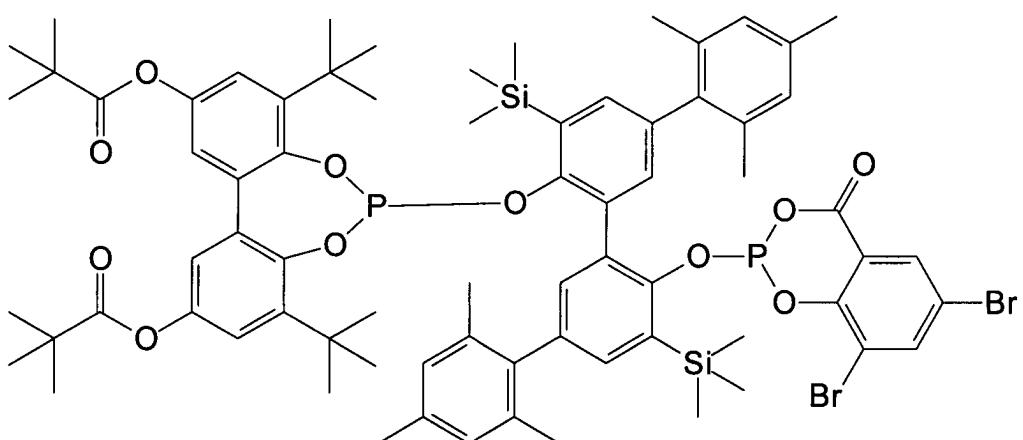
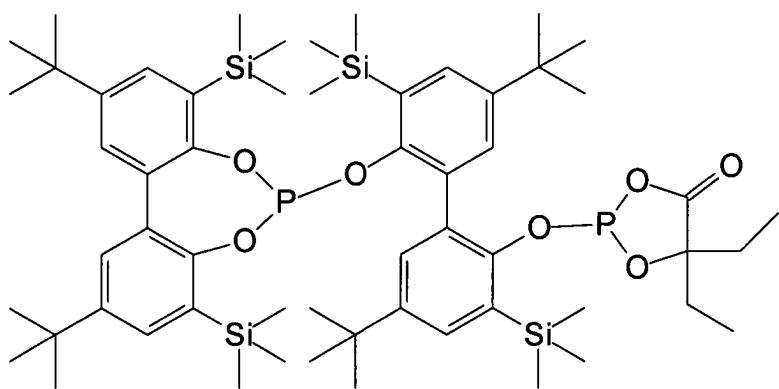


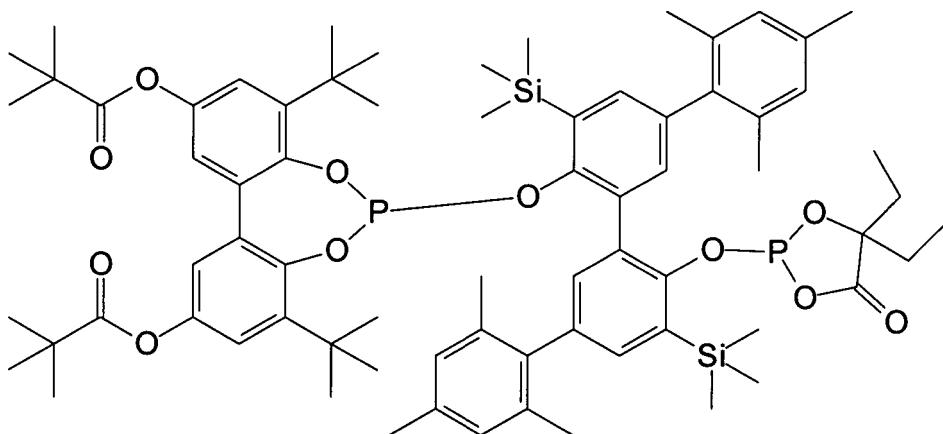




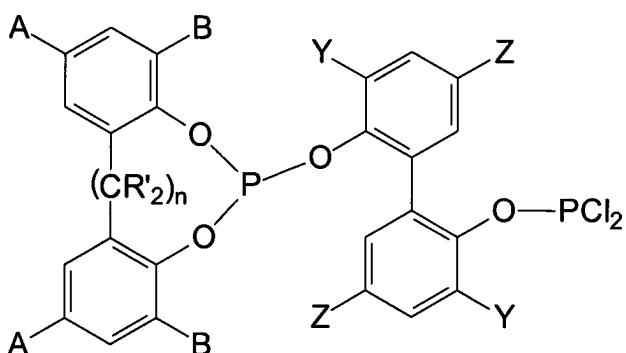




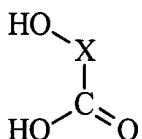




11. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung IIa gemäß Anspruch 1, umfassend das In-Kontakt-Bringen einer Dichlorobisphosphit-Zusammensetzung, dargestellt durch die folgende Formel:



worin A, B, R¹, n, Y und Z wie in Anspruch 1 definiert sind, mit einer Hydroxysäure, dargestellt durch die folgende Formel:



worin X wie hierin oben in Anspruch 1 definiert ist, wobei das In-Kontakt-Bringen in Gegenwart einer Base und unter Reaktionsbedingungen durchgeführt wird, die ausreichen, um die Zusammensetzung IIa gemäß Anspruch 1 herzustellen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Molverhältnis der Dichlorobisphosphit-Verbindung zu der Hydroxysäure größer ist als ungefähr 0,7/1 und kleiner als ungefähr 1,3/1.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Base ausgewählt ist aus Trialkylaminen und N-Heterocyclen.

14. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Molverhältnis der Base zu dem Dichlorobisphosphit größer ist als ungefähr 2,2/1, jedoch kleiner als ungefähr 2,7/1.

15. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Temperatur höher ist als ungefähr –35°C und niedriger als ungefähr 60°C.

16. Übergangsmetallkomplexkatalysator oder -komplexkatalysatorvorläufer, umfassend ein Gruppe-VI-II-Übergangsmetall, das an wenigstens ein Molekül eines Phosoxophitliganden, ausgewählt aus den Formeln des Anspruchs 1, und optional außerdem an Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder sowohl Kohlenmonoxid als auch Wasserstoff gebunden ist.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei das Gruppe-VIII-Übergangsmetall ausgewählt ist aus Ruthenium, Rhodium, Cobalt und Iridium.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei das Gruppe-VIII-Übergangsmetall Rhodium ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei der Phosoxophitligand ausgewählt ist aus den Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10.

20. Lösung, enthaltend ein organisches Lösungsmittel, einen freien Phosoxophitliganden und einen Übergangsmetallkomplexkatalysator oder eine -komplexkatalysatorvorläuferzusammensetzung, enthaltend ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall, das an wenigstens ein Molekül eines Phosoxophitliganden gebunden ist, wobei die freien und gebundenen Phosoxophitliganden ausgewählt sind aus den Formeln gemäß Anspruch 1.

21. Lösung nach Anspruch 20, wobei das Gruppe-VIII-Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Rhodium, Cobalt und Iridium.

22. Lösung nach Anspruch 20, wobei das Gruppe-VIII-Übergangsmetall Rhodium ist.

23. Lösung nach Anspruch 20, wobei die freien und gebundenen Phosoxophitliganden unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe der Phosoxophitliganden, die in Anspruch 10 gezeigt sind.

24. Carbynylierungsverfahren, umfassend das In-Kontakt-Bringen einer organischen Verbindung, die in der Lage ist, carbynyliert zu werden mit Kohlenmonoxid in Anwesenheit eines Übergangsmetallkomplexkatalysators, der ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall, das an wenigstens ein Molekül eines Phosoxophitliganden gebunden ist, enthält, und optional in Anwesenheit eines freien Phosoxophitliganden, wobei die gebundenen und freien Phosoxophitliganden unabhängig voneinander ausgewählt sind aus den Formeln, die in Anspruch 1 gezeigt sind, wobei das In-Kontakt-Bringen unter Carbynylierungsbedingungen durchgeführt wird, die ausreichen, um die entsprechende carbynylierte organische Verbindung herzustellen.

25. Carbynylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei die Carbynylierung eine einfache Carbynylierung, Hydroformylierung, Hydroacylierung, Hydrocyanierung, Hydroamidierung, Hydroveresterung und Hydrocarboxylierung umfasst.

26. Carbynylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei das Gruppe-VIII-Übergangsmetall ausgewählt ist aus Ruthenium, Rhodium, Cobalt und Iridium.

27. Carbynylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei die freien und gebundenen Phosoxophitliganden jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus den Phosoxophitliganden, die in Anspruch 10 aufgelistet sind.

28. Carbynylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei das Verfahren ein Hydroformylierungsverfahren umfasst, worin ein olefinisch ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt gebracht wird.

29. Hydroformylierungsverfahren nach Anspruch 28, wobei der olefinisch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff 2 bis 60 Kohlenstoffatome und eine oder mehrere ungesättigte Gruppen enthält.

30. Carbynylierungsverfahren nach Anspruch 28, wobei der olefinisch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus α -Olefinen, inneren Olefinen, Alkylalkenoaten, Alkenylalkanoaten, Alkenylalkylethern und Alkenolen.

31. Carbynylierungsverfahren nach Anspruch 28, wobei der olefinisch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Octadecen, 2-Buten, 2-Methylpropen (Isobutlyen), Isoamylen, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, Cyclohexen, Propylendimeren, Propylentrimeren, Propylentetrameren, 2-Ethylhexen, Styrol, 3-Phenyl-1-propen, Butadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien, 1,7-Octadien, 3-Cyclohexyl-1-butene, Allylalkohol, Hex-1-en-4-ol, Oct-1-en-4-ol, Vinylacetat, Allylacetat, 3-Butenylacetat, Vinylpropionat, 1-Vinyl-3-cyclohexen, Allylpropionat, Allylbutyrat, Methylmethacrylat, 3-Butenylacetate, Vinylether, Vinylmethylether, Allylethylether, n-Propyl-7-octenoat, Methyl 1-decenoat, 3-Butennitril, 5-Hexenamid, Methyloleat, Sojabohnenöl und Rizinusöl.

32. Carbynylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei das Carbynylierungsverfahren in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Nitrilen und Aldehydkondensationsprodukten.

33. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei das Verfahren in Anwesenheit eines freien Phosoxophitliganden durchgeführt wird, der ausgewählt ist aus den Phosoxophitliganden, die durch die Formeln in Anspruch 1 dargestellt sind.

34. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei das Molverhältnis des Phosoxophitligandens zu dem Gruppe-VIII-Übergangsmetall größer ist als ungefähr 3/1 und kleiner als ungefähr 100/1.

35. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei die Temperatur des Carbonylierungsverfahrens höher ist als ungefähr 30°C und niedriger als ungefähr 200°C.

36. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei der Gesamtdruck des Carbonylierungsverfahrens höher ist als ungefähr 1 psia (7 kPa) und niedriger als ungefähr 10.000 psia (68.948 kPa).

37. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei der Kohlenmonoxidpartialdruck höher ist als ungefähr 1 psia (7 kPa) und niedriger als ungefähr 1.000 psia (6.895 kPa) und wobei in einem Hydroformylierungsverfahren der Wasserstoffpartialdruck größer ist als ungefähr 5 psia (35 kPa) und niedriger als ungefähr 1.000 psia (6.895 kPa).

38. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 37, wobei das H₂/CO-Molverhältnis von gasförmigem Wasserstoff zu Kohlenmonoxid größer ist als ungefähr 1/10 und kleiner als ungefähr 100/1.

39. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 28, wobei das Verfahren ein Hydroformylierungsverfahren ist und wobei die Verfahrenstemperatur größer ist als ungefähr 30°C und kleiner als ungefähr 150°C.

40. Carbonylierungsverfahren nach Anspruch 24, wobei die Konzentration des Übergangsmetalls größer ist als ungefähr 10 ppm und kleiner als ungefähr 1.000 ppm.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen