



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 015 773 A1** 2009.10.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 015 773.2**

(22) Anmeldetag: **26.03.2008**

(43) Offenlegungstag: **01.10.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07C 47/02 (2006.01)**

C07C 47/11 (2006.01)

C07C 47/198 (2006.01)

C07C 47/21 (2006.01)

C07C 47/235 (2006.01)

C07C 47/37 (2006.01)

C07C 49/185 (2006.01)

C07C 69/78 (2006.01)

C07C 45/48 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79098
 Freiburg, DE; BASF SE, 67063 Ludwigshafen, DE**

(74) Vertreter:

**Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059
 Ludwigshafen**

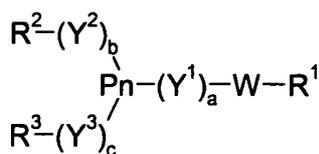
(72) Erfinder:

**Rudolph, Jens, Dr., 67547 Worms, DE;
 Schmidt-Leithoff, Joachim, Dr., 68165 Mannheim,
 DE; Paciello, Rocco, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
 Breit, Bernhard, Prof. Dr., 79194 Gundelfingen,
 DE; Smejkal, Tomas, 79104 Freiburg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur decarboxylativen Hydroformylierung alpha,beta-ungesättigter Carbonsäuren**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung einer α , β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Salz mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Verbindung der Formel (I) umfasst,



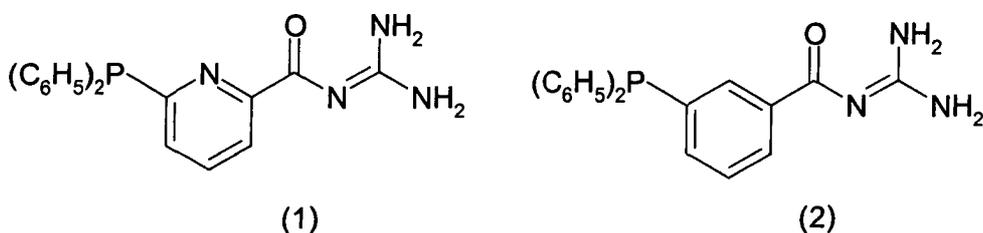
worin Pn für Pnicogen steht; W für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 8 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht; R¹ für eine zur Ausbildung wenigstens einer intermolekularen, nichtkovalenten Bindung mit der Gruppe -X(=O)OH der Verbindung der Formel (I) befähigte funktionelle Gruppe steht; R², R³ für jeweils ggf. substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder gemeinsam mit dem Pnicogenatom und falls vorhanden gemeinsam mit den Gruppen Y² und Y³ für einen ggf. anellierten und ggf. substituierten 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen; a, b und c für 0 oder 1 stehen; und Y^{1,2,3} unabhängig voneinander für O, S, NR^a oder SiR^{b,c} steht, worin R^{a,b,c} für H oder jeweils ggf. substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht; sowie die Verwendung des zuvor beschriebenen Katalysators zur decarboxylierenden Hydroformylierung α , β -ungesättigter Carbonsäuren.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Salz mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit einer pnictogenhaltigen Verbindung als Liganden umfasst, wobei die pnictogenhaltige Verbindung eine funktionelle Gruppe aufweist, die zu der Carbonsäuregruppe der umzusetzenden α,β -ungesättigten Carbonsäure komplementär ist, sowie die Verwendung solcher Katalysatoren zur decarboxylierenden Hydroformylierung α,β -ungesättigter Carbonsäuren.

[0002] Die Verwendung von zur Dimerisierung befähigten Liganden in Hydroformylierungskatalysatoren, d. h. von zur Ausbildung von Aggregaten befähigten Liganden, wird beispielsweise in B. Breit und W. Seiche, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6608–6609, in EP 1 486 481, in PCT/EP 2007/059722 oder in DE 10 2006 041 064 beschrieben. Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt jedoch die Befähigung der Liganden mit der umzusetzenden Verbindung (Substrat) zu aggregieren.

[0003] B. Breit und T. Smejkal beschreiben in Angew. Chem. 2008, 120, 2, 317–321 die Hydroformylierung ungesättigter Carbonsäuren in Gegenwart der Liganden der Formel (1) und (2)

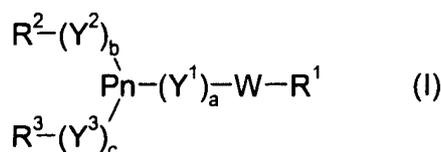


[0004] Diese Liganden sind zur Wechselwirkung mit der Carbonsäuregruppe der zu hydroformylierenden ungesättigten Carbonsäuren befähigt. Hierdurch wird eine hohe Regio- und Chemoselektivität der Hydroformylierungsreaktion bezüglich der umgesetzten funktionellen Gruppe erzielt. Die Umsetzung α,β -ungesättigter Carbonsäuren in Gegenwart der beschriebenen Katalysatoren unter Hydroformylierungsbedingungen wird hierin jedoch nicht beschrieben.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das sich zur chemoselektiven Überführung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren in die entsprechenden α,β -gesättigten Aldehyde eignet. Das Verfahren sollte geeignet sein die konjugierte C-C-Doppelbindung der α,β -ungesättigten Carbonsäure mit hoher Ausbeute zu hydrieren und gleichzeitig die Carbonsäuregruppe mit hoher Selektivität und Ausbeute in eine Aldehydgruppe zu überführen. Weiterhin sollte das Verfahren in Gegenwart weiterer funktioneller Gruppen, wie Doppelbindungen, carbonylgruppenhaltigen funktionellen Gruppen oder hydrolyseempfindlichen Schutzgruppen, mit hoher Selektivität gegenüber unerwünschten Nebenreaktionen anwendbar sein. Insbesondere sollte durch das Verfahren bei der Umsetzung α,β -ungesättigten Carbonsäuren, die weitere, nicht konjugierten Doppelbindungen enthalten, keine Hydrierung und/oder Isomerisierung der weiteren Doppelbindungen bewirkt werden.

[0006] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch die Umsetzung α,β -ungesättigter Carbonsäuren mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren gelöst wird, deren Liganden zur Ausbildung intermolekularer, nichtkovalenter Bindungen mit der Carbonsäuregruppe der umzusetzenden α,β -ungesättigten Carbonsäuren (Substrat) befähigt sind. Diese Umsetzung wird im Folgenden als decarboxylative Hydroformylierung bezeichnet. Durch die "Substraterkennung" wird eine hohe Selektivität bezüglich des umgesetzten Substrats bzw. der umgesetzten funktionellen Gruppe bewirkt. Hierdurch eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch insbesondere zur selektiven Hydrierung der konjugierten Doppelbindung und zum Austausch der Carbonsäuregruppe gegen eine Aldehydgruppe an α,β -ungesättigten Carbonsäuren, die weitere unter üblichen Reduktionsbedingungen zur Reaktion befähigte funktionelle Gruppe aufweisen.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Salz mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Verbindung der Formel (I) umfasst,



worin

Pn für ein Pnicogenatom steht;

W für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 8 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht,

R¹ für eine zur Ausbildung wenigstens einer intermolekularen, nichtkovalenten Bindung mit der Gruppe -X(=O)OH der Verbindung der Formel (I) befähigte funktionelle Gruppe steht,

R² und R³ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei Alkyl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy aufweist und wobei Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkyl genannten Substituenten; oder

gemeinsam mit dem Pnicogenatom und falls vorhanden gemeinsam mit den Gruppen Y² und Y³ für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei-, drei- oder vierfach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierte Gruppen unabhängig voneinander je 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy aufweisen,

a, b und c unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für O, S, NR^a, oder SiR^bR^c steht, worin R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei Alkyl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy aufweist und wobei Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkyl genannten Substituenten.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass die Anzahl an Kohlenstoffatomen des hergestellten Aldehyds der Anzahl an Kohlenstoffatomen der eingesetzten α,β -ungesättigten Carbonsäure entspricht.

[0009] Erfindungsgemäß werden Liganden der Formel (I) verwendet, die eine funktionelle Gruppe R¹ aufweisen, die zur Ausbildung intermolekularer, nichtkovalenter Bindungen mit der Carbonsäuregruppe der α,β -ungesättigten Carbonsäure befähigt ist. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Bindungen um Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Bindungen, insbesondere um Wasserstoffbrückenbindungen. Die zur Ausbildung intermolekularer nichtkovalenter Bindungen befähigten funktionellen Gruppen befähigen die Liganden zur Assoziation mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, d. h. zur Ausbildung von Aggregaten in Form von hetero-Dimeren.

[0010] Ein Paar von funktionellen Gruppen der Liganden und der α,β -ungesättigten Carbonsäure, die zur Ausbildung intermolekularer nichtkovalenter Bindungen befähigt sind, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als "komplementär" bezeichnet. "Komplementäre Verbindungen" sind Ligand/Carbonsäure-Paare, die zueinander komplementäre funktionelle Gruppen aufweisen. Solche Paare sind zur Assoziation, d. h. zur Ausbildung von Aggregaten befähigt.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Halogen" für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

[0012] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Pnicogen" für Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut, insbesondere für Phosphor.

[0013] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Alkyl" für geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl-, bevorzugt C₁-C₁₂-Alkyl-, besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Di-

methylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2 Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl.

[0014] Der Ausdruck "Alkyl" umfasst auch substituierte Alkylgruppen, die im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten aufweisen. Diese sind vorzugsweise ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy.

[0015] Der Ausdruck "Alkyl" umfasst auch Alkylgruppen, worin eine oder mehrere, insbesondere 1 bis 5, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{4a})(\text{R}^{4b})-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^c)-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ oder $-\text{Si}(\text{R}^{4b})(\text{R}^{4c})-$ ersetzt sind, worin R^{4a} und R^{4b} unabhängig voneinander für Alkyl stehen und R^{4c} für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht. Bei den ersetzten CH_2 -Gruppen kann es sich sowohl um interne Methylengruppen der Alkylgruppen als auch um den Methylenanteil einer terminalen Methylgruppe handeln. Beispiele solcher Alkylgruppen sind demzufolge jeweils gegebenenfalls substituiertes Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Hydroxycarbonylalkyl, Alkoxyalkylalkyl, Trialkylsilyloxyalkyl, Hydroxycarbonyloxyalkyl, Alkoxyalkylalkyl, N-(Hydroxycarbonyl)aminoalkyl, N-(Hydroxycarbonyl)-N-alkylaminoalkyl, N-(Alkoxyalkyl)aminoalkyl, N-(Alkoxyalkyl)-N-alkylaminoalkyl, Hydroxycarbonylsulfanylalkyl, Alkoxyalkylsulfanylalkyl, Aminoalkyl, N-Alkylaminoalkyl, N,N-Dialkylaminoalkyl, Aminocarbonylalkyl, N-Alkylaminocarbonylalkyl, N,N-Dialkylaminocarbonylalkyl, Aminocarbonyloxyalkyl, N-Alkylaminocarbonyloxyalkyl, N,N-Dialkylaminocarbonyloxyalkyl, N-(Aminocarbonyl)aminoalkyl, N-(N'-Alkylaminocarbonyl)aminoalkyl, N-(N',N'-Dialkylaminocarbonyl)aminoalkyl, N-(Aminocarbonyl)-, N-alkylaminoalkyl, N-(N'-Alkylaminocarbonyl)-N-alkylaminoalkyl, N-(N',N'-Dialkylaminocarbonyl)-N-alkylaminoalkyl, Aminocarbonylsulfanylalkyl, N-Alkylaminocarbonylsulfanylalkyl, N,N-Dialkylaminocarbonylsulfanylalkyl, Thioalkyl, Alkylsulfanylalkyl, Alkylsulfanylalkylalkyl, Alkylsulfanylalkylalkyl, N-(Alkylsulfanylalkyl)aminoalkyl, N-(Alkylsulfanylalkyl)-N-alkylaminoalkyl, Alkylsulfanylalkylsulfanylalkyl, Formylalkyl, Alkylalkylalkyl, Alkylalkylalkyl, N-(Alkylalkyl)aminoalkyl, N-(Alkylalkyl)-N-alkylaminoalkyl, Alkylalkylsulfanylalkyl oder Trialkylsilylalkyl. Ebenfalls geeignet sind Alkylgruppen worin mehrere CH_2 -Gruppen, beispielsweise 2 bis 5 CH_2 -Gruppen, ersetzt sind, d. h. Alkylgruppen die mehrere der zuvor beispielhaft genannten funktionellen Gruppen in Kombination aufweisen. Die zuvor genannten Gruppen leiten sich jeweils bevorzugt von C_1 - C_{20} -Alkyl, besonders bevorzugt von C_1 - C_{12} -Alkyl und ganz besonders bevorzugt von C_1 - C_8 -Alkyl ab.

[0016] Steht "Alkyl" für Alkylgruppen, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen ersetzt sind, sind die Substituenten, falls vorhanden, bevorzugt ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl.

[0017] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Alkenyl" sowohl für unsubstituierte als auch für substituierte geradkettige und verzweigte ein oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_2 - C_{20} -Alkenyl-, bevorzugt C_2 - C_{12} -Alkenyl-, besonders bevorzugt C_2 - C_4 -Alkenyl- und ganz besonders bevorzugt C_2 - C_4 -Alkenylgruppen. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Substituenten gelten die zu Alkyl gemachten Ausführungen sinngemäß.

[0018] Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst auch Alkenylgruppen, worin eine oder mehrere, insbesondere 1 bis 5, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{4a})(\text{R}^{4b})-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{N}(\text{R}^{4c})-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{4c})-$, $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^c)-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ oder $-\text{Si}(\text{R}^{4b})(\text{R}^{4c})-$ ersetzt sind, worin R^{4a} und R^{4b} unabhängig voneinander für Alkyl stehen und R^{4c} für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Beispiele hierfür gelten die zu Alkyl gemachten Ausführungen sinngemäß.

[0019] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Alkyl" für sowohl für unsubstituierte als auch für substituierte geradkettige und verzweigte einfach oder mehrfach ungesättigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_2 - C_{20} -Alkyl-, bevorzugt C_2 - C_{12} -Alkyl-, besonders bevorzugt C_2 - C_4 -Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C_2 - C_4 -Alkylgruppen. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Substituenten gelten die zu Alkyl gemachten Ausführungen sinngemäß.

[0020] Der Ausdruck "Alkyl" umfasst auch Alkylgruppen, worin eine oder mehrere, insbesondere 1 bis 5, nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^{4a})(\text{R}^{4b})-$,

-O-C(=O)-O-, -O-C(=O)-N(R^{4c})-, -O-C(=O)-S-, -N(R^{4c})-, -N(R^{4c})-C(=O)-, -N(R^{4c})-C(=O)-O-, -N(R^{4c})-C(=O)-N(R^{4c})-, -N(R^{4c})-C(=O)-S-, -S-, -S-C(=O)-, -S-C(=O)-O-, -S-C(=O)-N(R^{4c})-, -S-C(=O)-S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-N(R^c)-, -C(=O)-S- oder -Si(R^{4b})(R^{4c})- ersetzt sind, worin R^{4a} und R^{4b} unabhängig voneinander für Alkyl stehen und R^{4c} für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Beispiele hierfür gelten die zu Alkyl gemachten Ausführungen sinngemäß.

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Cycloalkyl" sowohl für unsubstituierte als auch für substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₃-C₇-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl. Diese können im Falle einer Substitution, im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten tragen. Vorzugsweise sind diese Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy und Halogen.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Heterocycloalkyl" für gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen O, N, S und P, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten tragen können. Diese Substituenten sind vorzugsweise ausgewählt unter Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy, besonders bevorzugt sind Alkylreste. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranlyl, Tetrahydropyranlyl, Dioxanyl genannt.

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Aryl" sowohl für unsubstituierte als auch für substituierte Arylgruppen, bevorzugt für Phenyl, Tolylyl, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl und besonders bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt einen Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy tragen können.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Hetaryl" für unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische Gruppen, vorzugsweise ausgewählt unter Pyridyl, Chinolinylyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl. Diese heterocycloaromatischen Gruppen können im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy tragen.

[0025] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "C₁-C₄-Alkylen" für unsubstituiertes oder substituiertes Methylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, wobei dieses im Fall einer Substitution 1, 2, 3 oder 4 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy tragen kann.

[0026] Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken "Alkyl", "Cycloalkyl", "Heterocycloalkyl", "Aryl" und "Hetaryl" gelten entsprechend für die Ausdrücke "Alkoxy", "Cycloalkoxy", "Heterocycloalkoxy", "Aryloxy" und "Hetaryloxy".

[0027] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht "Salze der α,β -ungesättigten Carbonsäuren" vorzugsweise für Alkalimetallsalze, insbesondere Na⁺-, K⁺- und Li⁺-Salze, Erdalkalimetall-Ionen, insbesondere Ca²⁺- oder Mg²⁺-Salze, oder Onium-Salze, wie Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-, Tetraalkylammonium-, Phosphonium-, Tetraalkylphosphonium- oder Tetraarylphosphonium-Salze, der α,β -ungesättigten Carbonsäuren und insbesondere für Verbindungen der Formel M⁺O-C(=O)-CH=CH-R₄, worin M⁺ für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations steht. Das Kation M⁺ dient lediglich als Gegenion der ⁻O-C(=O)-Gruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt werden.

[0028] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird – ohne dass dies als mechanistische Festlegung zu verstehen ist – der Ausdruck "decarboxylative Hydroformylierung" für Umsetzungen verwendet, bei denen unter Hydroformylierungsbedingungen, d. h. bei Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, die konjugierten C-C-Doppelbindung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure in eine C-C-Einfachbindung und die Carbonsäuregruppe derselben α,β -ungesättigten Carbonsäure in eine

Aldehydgruppe überführt werden. Das Umsetzungsprodukt der decarboxylativen Hydroformylierung ist folglich ein α,β -gesättigter Aldehyd, der dieselbe Anzahl an C-Atomen wie die umgesetzte α,β -ungesättigte Carbonsäure aufweist.

[0029] Ohne dabei an eine Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, dass der Katalysator, umfassend ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und eine Verbindung der Formel (I), durch die zur Ausbildung einer intermolekularen, nichtkovalenten Bindung befähigte Gruppe R^1 mit der Verbindung der α,β -ungesättigten Carbonsäuren ein Aggregat ausbildet, worin die C-C-Doppelbindung der α,β -ungesättigten Carbonsäuren zur Wechselwirkung mit dem komplexgebundenen Metall der VIII. Nebengruppe befähigt ist. Hierbei könnte demzufolge ein supramolekularer, cyclischer Übergangszustand durchlaufen werden.

[0030] Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich insbesondere Verbindungen der Formel (I), worin Pn, R^1 , R^2 , R^3 , W, a, b, c, Y^1 , Y^2 , Y^3 unabhängig voneinander oder bevorzugt in Kombination eine der im Folgenden genannten Bedeutungen aufweisen.

[0031] Pn steht in den Verbindungen der Formel (I) bevorzugt für Phosphor. Geeignete Beispiele solcher Verbindungen der Formel (I) sind Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- oder Phosphitverbindungen.

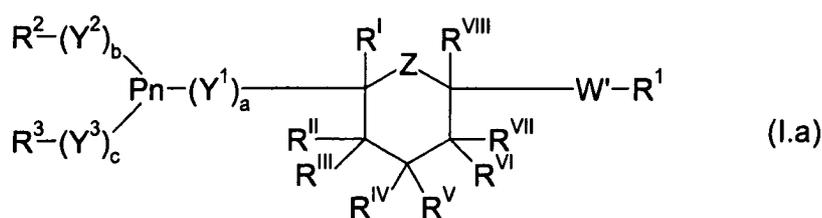
[0032] R^1 steht in den Verbindungen der Formel (I) für eine funktionelle Gruppe, die wenigstens eine NH-Gruppe umfasst. Geeignete Reste R^1 sind beispielsweise $-NHR^w$, $=NH$, $-C(=O)NHR^w$, $-C(=S)NHR^w$, $-C(=NR^y)NHR^w$, $-O-C(=O)NHR^w$, $-O-C(=S)NHR^w$, $-O-C(=NR^y)NHR^w$, $-N(R^z)-C(=O)NHR^w$, $-N(R^z)-C(=S)NHR^w$ oder $-N(R^z)-C(=NR^y)NHR^w$, worin R^w , R^y und R^z jeweils unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder jeweils gemeinsam mit einem weiteren Substituenten der Verbindung der Formel (I) Teil eines 4- bis 8-gliedrigen Ringsystems sind.

[0033] Besonders bevorzugt steht R^1 in den Verbindungen der Formel (II) für $-NH-C(=NH)NHR^w$, worin R^w für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht. Ganz besonders bevorzugt steht R^1 für $-NH-C(=NH)NH_2$.

[0034] R^2 und R^3 stehen in den Verbindungen der Formel (I) bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Pyridyl oder Cyclohexyl. Besonders bevorzugt stehen R^2 und R^3 für gegebenenfalls substituiertes Phenyl.

[0035] Die Indizes a, b und c stehen in den Verbindungen der Formel (I), bevorzugt für 0.

[0036] in einer speziellen Ausführungsform sind die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel (I) ausgewählt unter Verbindungen der Formel (I.a),



worin

a, b, c, Pn, R^1 , R^2 , R^3 , Y^1 , Y^2 und Y^3 eine der zuvor gegebenen Bedeutungen aufweisen,

W' für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 5 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht,

Z für O, S, $S(=O)$, $S(=O)_2$, $N(R^{IX})$ oder $C(R^{IX})(R^X)$ steht und

R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} , R^{VII} , R^{VIII} , R^{IX} und wenn vorhanden R^X unabhängig voneinander für H, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkyl, Alkoxy Alkylamino, Dialkylamino, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, stehen, oder jeweils zwei an benachbarte Ringatome gebundene Reste R^I , R^{II} , R^{IV} , R^V , R^{VII} und R^{IX} , gemeinsam für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den benachbarten Ringatomen stehen, wobei der Sechser- bis zu drei nicht kumulierte Doppelbindungen aufweisen kann.

[0037] Bezüglich bevorzugter Bedeutungen von a, b, c, Pn, R^1 , R^2 , R^3 , Y^1 , Y^2 und Y^3 wird auf die zuvor zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemachten Ausführungen verwiesen.

[0038] Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich insbesondere Verbindungen der Formel (I.a), worin a, b, c, Pn, R¹, R², R³, R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^V, R^{VI}, R^{VII}, R^{VIII}, R^{IX}, R^X, W', Y¹, Y², Y³ und Z unabhängig voneinander oder bevorzugt in Kombination eine der zuvor als bevorzugt bzw. eine der im Folgenden genannten Bedeutungen aufweisen.

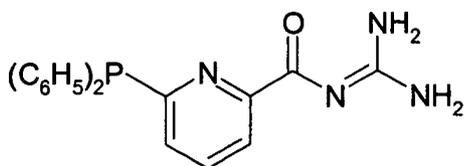
[0039] W' steht in den Verbindungen der Formel (I.a) bevorzugt für C₁-C₅-Alkylen, (C₁-C₄-Alkylen)carbonyl oder C(=O). Besonders bevorzugt steht W' in den Verbindungen der Formel (I.a) für C(=O).

[0040] Z steht in den Verbindungen der Formel (I.a) bevorzugt für N(R^{IX}) oder C(R^{IX})(R^X). Besonders bevorzugt steht Z für N(R^{IX}).

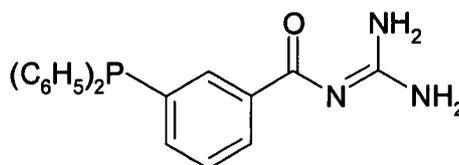
[0041] Die Reste R^I mit R^{II}, R^{IV} mit R^{VI} und R^{VIII} mit R^X stehen in der Verbindung der Formel (I.a) bevorzugt jeweils gemeinsam für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den benachbarten Ringatomen, d. h. in der Verbindung der Formel (I.a) steht der sechsgliedrige Ring bevorzugt für substituiertes Benzol oder Pyridin.

[0042] Die Reste R^{III}, R^V, R^{VII} und wenn vorhanden R^X stehen in den Verbindungen der Formel (I.a) unabhängig voneinander bevorzugt für H, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino oder Di(C₁-C₄-alkyl)amino. Besonders bevorzugt stehen R^{III}, R^V, R^{VII} und wenn vorhanden R^X für H.

[0043] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Verbindungen der Formel (I) bzw. (I.a) ausgewählt unter den Verbindungen der Formel (I.1) und (I.2)



(I.1)



(I.2)

[0044] Ganz besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Hydroformylierung die Verbindung der Formel (I.1) verwendet.

[0045] Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren weisen wenigstens eine Verbindung der Formel (I) bzw. (I.a), wie zuvor beschrieben, als Liganden auf. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden können die Katalysatoren noch wenigstens einen weiteren Liganden, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF₃, Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit- und Phosphitliganden aufweisen.

[0046] Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren weisen wenigstens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf. Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Co, Ru, Rh, Ir, Pd oder Pt, besonders bevorzugt um Co, Ru, Rh oder Ir und ganz besonders bevorzugt um Rh.

[0047] Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel H_xM_y(CO)_zL_q gebildet, worin M für das Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine pnictogenhaltige Verbindung der Formel (I) und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 1 bis 5. Dabei können die Komplexe zusätzlich noch einen oder mehrere der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

[0048] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens einen erfindungsgemäß eingesetzten Liganden der Formel (I), eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

[0049] Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodumbiscarbonylacetat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodumbiscarbonylacetat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

[0050] Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

[0051] Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caproat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

[0052] Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0053] Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, und Lewis-Basen.

[0054] Geeignete Lösungsmittel sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Chloroform. Weitere geeignete Lösungsmittel sind Ether, wie tert-Butylmethylether, Diphenylether und Tetrahydrofuran, Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Oxo-öle, wie PalatinoTM oder TexanoTM, Aromaten, wie Toluol und Xylol, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen.

[0055] Das Molmengenverhältnis von Monopnicogenligand (I) zu Metall der VIII. Nebengruppe liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1000:1, bevorzugt von 2:1 bis 500:1 und besonders bevorzugt von 5:1 bis 100:1.

[0056] Bevorzugt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysator in situ hergestellt wird, wobei man mindestens einen erfindungsgemäß eingesetzten Liganden (I), eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen zur Reaktion bringt.

[0057] Die decarboxylative Hydroformylierungsreaktion kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0058] Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben.

[0059] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im Allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

[0060] Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 70:30, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Insbesondere bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Bereich von etwa 1:1 eingesetzt.

[0061] Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 10 bis 180°C, bevorzugt etwa 20 bis 120°C. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 400 bar, insbesondere 1 bis 200 bar. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der

Aktivität des verwendeten Katalysators variiert werden. Im Allgemeinen erlauben die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren auf Basis von pnico-genhaltigen Verbindungen der Formel (I) eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 5 bis 50 bar.

[0062] Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren lassen sich nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren vom Reaktionsaustrag abtrennen und können im Allgemeinen erneut als Katalysator für die decarboxylative Hydroformylierung eingesetzt werden.

[0063] Die zuvor beschriebenen Katalysatoren können auch in geeigneter Weise, z. B. durch Anbindung über als Ankergruppen geeignete funktionelle Gruppen, Adsorption, Pfropfung, etc. an einen geeigneten Träger, z. B. aus Glas, Kieselgel, Kunstharzen, Polymeren etc., immobilisiert werden. Sie eignen sich dann auch für einen Einsatz als Festphasenkatalysatoren.

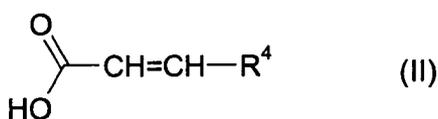
[0064] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren bezüglich der umzusetzenden Substrate bzw. funktionellen Gruppen eine hohe Selektivität bezüglich der zur Ausbildung intermolekularer, nichtkovalenter Bindungen befähigten α,β -ungesättigter Carbonsäuregruppen. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren weiterhin eine hohe Aktivität, so dass in der Regel die entsprechenden Aldehyde in hohen Ausbeuten erhalten werden. Zudem kommt es bei Verwendung der zuvor beschriebenen Katalysatoren nicht oder nur in geringem Umfang zu einer Isomerisierung gegebenenfalls vorhandener weiterer Doppelbindungen.

[0065] Aufgrund der hohen Selektivität der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren bezüglich der α,β -ungesättigten Carbonsäuregruppe, werden durch das erfindungsgemäße Verfahren unabhängig von der Struktur der umzusetzenden α,β -ungesättigten Carbonsäure hohe Ausbeuten der entsprechenden α,β -gesättigten Aldehyde erhalten.

[0066] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren umzusetzenden α,β -ungesättigten Carbonsäuren können eine Vielzahl funktioneller Gruppen, wie beispielsweise weitere nicht konjugierte C-C-Doppelbindungen oder C-C-Dreifachbindungen oder Hydroxy-, Ether-, Acetal-, Amino-, Thioether-, Carbonyl-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Amido-, Carbamat-, Urethan-, Harnstoff- oder Silylethergruppen, und/oder Substituenten, wie Halogen, Cyano oder Nitro, aufweisen. Diese funktionellen Gruppen und Substituenten unterliegen unter den erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen keiner Umsetzung.

[0067] In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden α,β -ungesättigter Carbonsäuren oder deren Salze umgesetzt, wie sie beispielsweise als natürliche oder synthetische Fettsäuren sowie durch großtechnische Verfahren, wie Oxo-Synthese, SHOP-Verfahren (Shell higher olefin process) oder Ziegler-Natta-Verfahren, oder durch Metathese zugänglich sind. Speziell handelt es sich in dieser Ausführungsform um α,β -ungesättigte Carbonsäuren mit überwiegend lineare Alkyl- oder Alkenylreste. Dazu zählen beispielsweise geradkettiges und verzweigtes C_8 - C_{32} -Alkyl, speziell C_8 - C_{22} -Alkyl, wie n-Octyl, N-Nonyl, N-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl, Palmityl (= Cetyl), Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Arrachinyl (Arachidyl), Behenyl, etc., sowie geradkettiges und verzweigtes C_8 - C_{32} -Alkenyl, speziell C_8 - C_{22} -Alkenyl, das einfach oder mehrfach ungesättigt sein kann, wie Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octadecenyl, Nonadecenyl, Linolyl, Linolenyl, Elaeostearyl etc.

[0068] Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur decarboxylativen Hydroformylierung α,β -ungesättigter Carbonsäuren der Formel (II) oder deren Salzen,



worin

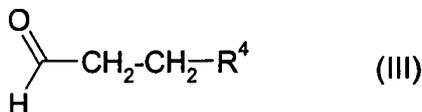
R^4 für H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen in Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl unabhängig voneinander durch -O-, -O-C(=O)-, -O-Si(R^{4a})(R^{4b})-, -O-C(=O)-O-, -O-C(=O)-N(R^{4c})-, -O-C(=O)-S-, -N(R^{4c})-, -N(R^{4c})-C(=O)-, -N(R^{4c})-C(=O)-O-, -N(R^{4c})-C(=O)-N(R^{4c})-, -N(R^{4c})-C(=O)-S-, -S-, -S-C(=O)-, -S-C(=O)-O-, -S-C(=O)-N(R^{4c})-, -S-C(=O)-S-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-N(R^c)-, -C(=O)-S- oder -Si(R^{4a})(R^{4b})- ersetzt sein können, worin

R^{4a} und R^{4b} unabhängig voneinander für Alkyl stehen und

R^{4c} für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, und wobei Alkyl, Alkenyl und Alkynyl gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl aufweisen und wobei Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl gegebenenfalls 1 bis 5 Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für Alkyl, Alkenyl und Alkynyl genannten Substituenten.

[0069] Ausgehend von den Verbindungen der Formel (II) werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Aldehyde der Formel (III) erhalten,



worin R⁴ die für die Verbindung der Formel (II) gegebene Bedeutung aufweist.

[0070] In den Verbindungen der Formeln (II) und (III) steht R⁴ speziell für H, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl oder Aryl, spezieller für Alkyl oder Alkenyl und insbesondere für C₁-C₂₀-Alkyl oder C₃-C₂₀-Alkenyl, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen in Alkyl oder Alkenyl unabhängig voneinander, wie zuvor definiert, ersetzt sein können und wobei Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl und Aryl gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten aufweisen.

[0071] Für den Fall, dass eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen in Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl ersetzt sind, sind die CH₂-ersetzenden Gruppen bevorzugt ausgewählt unter -O-, -O-C(=O)-, -O-Si(R^{4a})(R^{4b})-, -O-C(=O)-O-, -O-C(=O)-N(R^{4c})-, -N(R^{4c})-, -N(R^{4c})-C(=O)-, -N(R^{4c})-C(=O)-O-, -N(R^{4c})-C(=O)-N(R^{4c})-, -S-, -S-C(=O)-, -C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)-N(R^c)- und -C(=O)-S-. Besonders bevorzugt sind die CH₂-ersetzenden Gruppen ausgewählt unter -O-, -O-C(=O)-, -O-Si(R^{4a})(R^{4b})-, -O-C(=O)-N(R^{4c})-, -N(R^{4c})-C(=O)-O-, -S-, -C(=O)- und -C(=O)-O-. Insbesondere sind, für den Fall, dass eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen in Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl ersetzt sind, 1 bis 5 und speziell 1 oder 2 CH₂-Gruppen durch eine der zuvor genannten Gruppen ersetzt.

[0072] In den zuvor genannten CH₂-ersetzenden Gruppen sind die Reste R^{4a} und R^{4b} bevorzugt unabhängig voneinander ausgewählt unter C₁-C₂₀-Alkyl und besonders bevorzugt unter C₁-C₄-Alkyl.

[0073] In den zuvor genannten CH₂-ersetzenden Gruppen sind die Reste R^{4c} bevorzugt unabhängig voneinander ausgewählt unter H, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, besonders bevorzugt unter H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, wobei Alkyl, Cycloalkyl und Aryl gegebenenfalls 1 bis 5 Substituenten aufweisen.

[0074] Steht R⁴ in den Verbindungen der Formeln (II) und (III) für Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, sind gegebenenfalls vorhandene Substituenten bevorzugt unabhängig voneinander ausgewählt unter Cycloalkyl und Aryl. Besonders bevorzugt sind solche Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter C₃-C₇-Cycloalkyl oder Phenyl. Insbesondere weist gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl 1 bis 5 Substituenten auf.

[0075] Steht R⁴ in den Verbindungen der Formeln (II) und (III) für Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, sind gegebenenfalls vorhandene Substituenten bevorzugt unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl. Besonders bevorzugt sind solche Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter C₁-C₂₀-Alkyl, speziell C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₇-Cycloalkyl und Phenyl. Insbesondere weist gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl 1 bis 5 Substituenten auf.

[0076] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung von Katalysatoren, umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der Formel (I), wie zuvor beschrieben, zur decarboxylativen Hydroformylierung α,β -ungesättigter Carbonsäuren. Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen wird auf die zuvor gemachten Ausführungen zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwiesen.

[0077] Die Erfindung wird im Folgenden anhand nicht einschränkender Beispiele näher erläutert.

Beispiele

I. Allgemeine Bedingungen

[0078] Die verwendeten Chemikalien waren, soweit nicht anders vermerkt, kommerziell erhältlich. Alle Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 5.0, Südwest-Gas) in getrockneten Glasapparaturen durchgeführt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten und Lösungen wurden mittels einer Spritze transferiert. Alle Lösungsmittel wurden gemäß Standardvorschriften getrocknet und destilliert. Lösungen wurden am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingeeengt. Zur chromatographischen Aufreinigung wurde Kieselgel der Firma Merck (Si 60[®], 200–400 mesh) verwendet. NMR-Spektren wurden auf einem Varian Mercury Spektrometer (300 MHz für ¹H-NMR; 75 MHz für ¹³C-NMR) oder einem Bruker AMX 400 (400 MHz für ¹H-NMR; 101 MHz für ¹³C-NMR) aufgenommen und wurden mittels internem TMS-Standard referenziert. ¹H-NMR-Daten sind wie folgt wiedergegeben: chemische Verschiebung (δ in ppm), Multiplizität (s = Singulet; bs = breites Singulet; d = Doublet; t = Triplet; q = Quartet; m = Multiplet), Kopplungskonstante (Hz), Integration. ¹³C-NMR-Daten sind als chemische Verschiebung (δ in ppm) wiedergegeben. Für die GC-Analyse wurde ein 6890N AGL-LENT TECHNOLOGIES verwendet (Säule: 24079 SUPELCO, Supelcowax 10, 30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m; Temperatur: 175°C isotherm; Fluss: He 1 ml/min; Retentionszeiten: Octanal (2.2 min.), Tetradecan (2.3 min.), Octanol (2.85 min.)). Elementaranalysen wurden an einem Elementar vario (Fa. Elementar Analysensysteme GmbH) vorgenommen.

II. Allgemeine Herstellungsmethoden

Methode A: Allgemeine Vorschrift zur Herstellung α,β -ungesättigter Carbonsäuren (durch Knoevenagel-Doebner Reaktion)

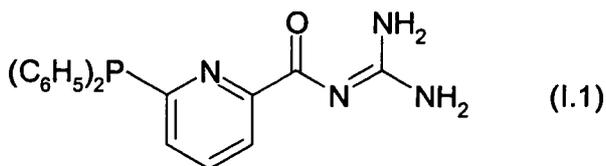
[0079] Zu einer Lösung von Malonsäure (5.2 g, 50 mmol, 1 Äq.) in einem Gemisch aus trockenem Pyridin (8.09 ml, 100.0 mmol, 2 Äq.) und Pyrrolidin (41.4 μ l, 0.5 mmol, 1 mol-%; bzw. 124 μ l, 1.5 mmol, 3 mol-%, wenn verzweigte Aldehyde umgesetzt werden) wird ein Aldehyd (50.0 mmol, 1 eq.) bei einer Temperatur von 0°C unter Argonatmosphäre zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur (bzw. 20 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 60°C, wenn verzweigte Aldehyde umgesetzt werden) gerührt. Zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch wird bei 0°C Phosphorsäure (20%ig, 60 ml) gegeben. Anschließend wird das Gemisch mit Ethylacetat (3 \times) extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

Methode B: Allgemeine Vorschrift zur decarboxylativen Hydroformylierung α,β -ungesättigter Carbonsäuren

[0080] Die Hydroformylierungsreaktionen wurden in einem Edelstahl Autoklaven (Premex stainless steel autoclave Medintex, 100 ml) mit Glasseinsatz, Magnetrührer (1000 U/min) und Probenauslass durchgeführt. Die Hydroformylierungslösungen wurden bereitgestellt in einem Schlenk-Kolben [Rh(CO)₂acac], die Verbindung der Formel I und ggf. ein interner Standard (1,3,5-Trimethoxybenzol für NMR-Analyse; Tetradecan für GC-Analyse) und das Lösungsmittel vorgelegt wurden. Anschließend wurde die α,β -ungesättigte Carbonsäure zu dem Gemisch gegeben und 5 Minuten unter Argon-Atmosphäre gerührt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde unter Argon-Atmosphäre mit einer Spritze in den Autoklaven überführt. Anschließend wurde der Autoklav dreimal mit dem Synthesegas (CO/H₂) gespült. Die Reaktion wurde unter den im Folgenden genannten Bedingungen durchgeführt.

III. Bereitstellung der Verbindungen der Formel (I)

[0081] Bereitstellung von N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (I.1)



[0082] N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (I.1) wurde gemäß dem Herstellungsverfahren aus Angew. Chem. 2008, 120, 2, 317–321 hergestellt.

IV. Kinetische Untersuchungen zur Reduktion von Oct-2-ensäure

[0083] Für die kinetischen Untersuchungen wurden aus der Reaktion zu den in den Tabellen 1 und 2 ange-

gebenen Zeiten Proben entnommen und mittels NMR-Analyse (nach Verdünnen mit CDCl_3) oder GC-Analyse (nach Filtrieren über eine kurze Kieselgelsäule) untersucht.

a) Decarboxylative Hydroformylierung von Oct-2-ensäure (10 bar; CO/H_2 , 1:1)

[0084] Oct-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zum entsprechenden Aldehyd umgesetzt. Die Ausbeuten der erhaltenen Reaktionsprodukte bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge der α,β -ungesättigten Carbonsäure in Abhängigkeit der Zeit sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an Oct-2-ensäure: $c_0 = 0.2 \text{ M}$; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 10 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C .

Tabelle 1

Probe	Zeit [h]	Ausbeute [%]		
		Octanal	Octanol	Octansäure
1	1.67	7.6	0	n. d.*)
2	3.5	16	0	n. d.
3	6.0	26.1	0	n. d.
4	9.38	40.9	0	n. d.
5	21.17	86.6	0.2	n. d.
6	23.42	93.6	0.3	< 1
7	27.42	93.4	1	< 1

*) n. d. = nicht bestimmt

b) Decarboxylative Hydroformylierung von Oct-2-ensäure (40 bar; CO/H_2 , 1:1)

[0085] Oct-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zum entsprechenden Aldehyd umgesetzt. Die Ausbeuten der erhaltenen Reaktionsprodukte bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge der α,β -ungesättigten Carbonsäure in Abhängigkeit der Zeit sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an Oct-2-ensäure: $c_0 = 0.2 \text{ M}$; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 40 bar; Synthesegas: CO/H_2 , 1:7; Reaktionstemperatur: 25°C .

Tabelle 2

Probe	Zeit [h]	Ausbeute [%]		
		Octanal	Octanol	Octansäure
1	0.5	11.5	0	n. d.*)
2	1.12	26	0	n. d.
3	2.37	49.8	0	n. d.
4	3.95	75	0.45	n. d.
5	5.3	90	1	n. d.
6	6.7	90.5	2	n. d.
7	20.53	80.3	10.5	n. d.
8	28.95	76.4	15.5	n. d.
9	48.0	67	23.5	< 1

*) n. d. = nicht bestimmt

VI. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von Octanal

a) Bereitstellung von (E)-Oct-2-ensäure

[0086] Hexanal wurde gemäß Methode A zu (E)-Oct-2-ensäure umgesetzt. (E)-Oct-2-ensäure wurde durch Kugelrohrdestillation als farblose Flüssigkeit isoliert (6.3 g, 89% Ausbeute). Das erhaltene Produkt enthielt < 1% an β,γ -Isomer und 2% an Z-Isomer. Die erhaltenen NMR-Daten stimmten mit denen des kommerziell erhältlichen Produkts überein.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E)-Oct-2-ensäure

[0087] (E)-Oct-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu Octanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (I.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{I.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an Oct-2-ensäure: $c_0 = 0.2 \text{ M}$; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C , Reaktionszeit: 24 h.

[0088] Die Ausbeute an Octanal vor Isolierung betrug laut GC-Analyse 94%. Octanal wurde durch Kugelrohrdestillation aus dem Rohprodukt in einer Ausbeute 75% (154 mg) isoliert. Die erhaltenen NMR-Spektren stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 2: Herstellung von Undecanal

[0089] (E)-Undec-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu Undecanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (I.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{I.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an Undec-2-ensäure: $c_0 = 0.2 \text{ M}$; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C , Reaktionszeit: 24 h.

[0090] Undecanal wurde aus dem Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Ethylacetat, 10:1) in einer Ausbeute von 91% (248 mg) isoliert. Die erhaltenen NMR-Spektren stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 3: Herstellung von 3-Cyclohexylpropanal

a) Bereitstellung von (E)-3-Cyclohexylacrylsäure

[0091] Cyclohexylcarboxaldehyd (30 mmol) wurde gemäß Methode A zu (E)-3-Cyclohexylacrylsäure umgesetzt. (E)-3-Cyclohexylacrylsäure wurde aus dem Rohprodukt durch Umkristallisieren in n-Hexan (3 ml) als farbloser kristalliner Feststoff isoliert (4,99 g, Ausbeute 78%). Das erhaltene Produkt enthielt < 1% an β,γ -Isomer und 1% an Z-Isomer. Die erhaltenen analytischen Daten stimmten mit den Literaturwerten überein.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E)-3-Cyclohexylacrylsäure

[0092] (E)-3-Cyclohexylacrylsäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 3-Cyclohexylpropanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an (E)-3-Cyclohexylacrylsäure: $c_0 = 0.2$ M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0093] Laut NMR-Spektrum des Rohprodukts betrug die Ausbeute an 3-Cyclohexylpropanal 97%. 3-Cyclohexylpropanal wurde aus dem Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 166 mg (74%) isoliert. Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 4: Herstellung von 4-Methylpentanal

a) Bereitstellung von (E)-4-Methylpent-2-ensäure

[0094] 2-Methylpropionsäure wurde gemäß Methode A zu (E)-4-Methylpent-2-ensäure umgesetzt. (E)-4-Methylpent-2-ensäure wurde durch Kugelrohrdestillation als farblose Flüssigkeit isoliert (4.86 g, 85.1% Ausbeute). Das erhaltene Produkt enthielt < 1% an β,γ -Isomer und < 1% an Z-Isomer. Die NMR-Daten stimmten mit denen der käuflichen Verbindung überein.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E)-4-Methylpent-2-ensäure

[0095] (E)-Oct-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 4-Methylpentanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an (E)-4-Methylpent-2-ensäure: $c_0 = 0.2$ M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0096] Laut NMR-Spektrum des Rohprodukts betrug die Ausbeute an 4-Methylpentanal 98%. 4-Methylpentanal wurde durch Kugelrohrdestillation als flüchtige Flüssigkeit isoliert (166 mg, 47% Ausbeute). Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 5: Herstellung von 5-Methylhexanal

a) Bereitstellung von (E)-5-Methylhex-2-ensäure

[0097] 3-Methylbutansäure wurde gemäß Methode A zu (E)-5-Methylhex-2-ensäure umgesetzt. (E)-5-Methylhex-2-ensäure wurde durch Kugelrohrdestillation als farblose Flüssigkeit isoliert (6.1 g, Ausbeute 95.1%). Das erhaltene Produkt enthielt 2.5% an β,γ -Isomer und < 1% an Z-Isomer. Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E)-5-Methylhex-2-ensäure

[0098] (E)-5-Methylhex-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 5-Methylhexanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an (E)-5-Methylhex-2-ensäure: $c_0 = 0.2$ M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

tionszeit: 24 h.

[0099] Laut NMR-Spektrum des Rohprodukts betrug die Ausbeute an 5-Methylhexanal 97%. 5-Methylhexanal. Die NMR-Daten des erhaltenen Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 6: Herstellung von Dodec-6-enal

a) Bereitstellung von (E,E)-Dodeca-2,6-diensäure

[0100] (E)-Dec-4-enal (20 mmol), enthaltend 9% an Z-Isomer, wurde gemäß Vorschrift A zu (E,E)-Dodeca-2,6-diensäure umgesetzt und mittels Flash-Chromatographie (Petrolether/Diethylether/Essigsäure, 100:25:1) aus dem Rohprodukt in einer Menge von 2.5 g (Ausbeute 63.7%) isoliert. Das erhaltene Produkt enthielt 1% an β,γ -Isomer und 1.7% an 2-Z-Isomer.

$^1\text{H-NMR}$ (400.122 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, J = 7.1 Hz, 3H); 1.20-1.38 (m, 6H); 1.98 ($_{\text{pseudo}}\text{q}$; J = 7.2 Hz); 2.16 ($_{\text{pseudo}}\text{q}$; J = 6.9 Hz, 2H); 2.30 ($_{\text{pseudo}}\text{q}$; J = 6.9 Hz, 2H); 5.29-5.50 (m, 2H); 5.83 (dt, J = 15.6 Hz, J = 1.6 Hz, 1H); 7.08 (dt, J = 15.6 Hz, J = 6.9 Hz, 1H), 11.8 ppm (vbs, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.626 MHz, CDCl_3): δ = 14.1; 22.6; 29.2; 30.9; 31.4; 32.4; 32.5; 121.0; 128.1; 132.1; 151.8; 172.3 ppm. Signale des 6-Z-Isomers (9%): $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.626 MHz; CDCl_3): δ = 127.5; 131.6 ppm. MS-Cl (chemische Ionisierung, NH_3): (m/z) = 214.2 (100%, $[\text{M}+\text{H}+\text{NH}_3]^+$). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 73.43; H: 10.17; gefunden: C: 73.25; H: 9.94.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E,E)-Dodeca-2,6-diensäure

[0101] (E,E)-Dodeca-2,6-diensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu (E)-Dodec-6-enal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure}$ = 1:10:200; Ausgangskonzentration an (E,E)-Dodeca-2,6-diensäure: c_0 = 0.2 M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0102] (E)-Dodec-6-enal wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Filtrieren über Kieselgel (3× mit CH_2Cl_2 gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als klare Flüssigkeit isoliert (283 mg, Ausbeute 97%). Laut NMR-Analyse war das 6-(E:Z)-Verhältnis 91:9. Dieses Verhältnis entspricht dem der Ausgangsverbindung.

$^1\text{H-NMR}$ (400.132 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, J = 7.1 Hz, 3H); 1.20-1.43 (m, 8H); 1.64 ($_{\text{pseudo}}\text{q}$, J = 7.6 Hz, 2H); 1.93-2.10 (m, 4H); 2.42 (dt, J = 7.4 Hz, J = 1.9 Hz, 2H); 5.32-5.45 (m, 2H); 9.76 ppm (t, J = 1.8 Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.626 MHz, CDCl_3): δ = 14.2; 21.7; 22.7; 29.2; 29.4; 31.5; 32.4; 32.7; 43.9; 129.5; 131.3; 202.9 ppm. Signale des 6-Z-Isomers (9%): $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.626 MHz, CDCl_3): δ = 129.0; 130.8 ppm. MS-Cl (chemische Ionisierung, NH_3): (m/z) = 164.0 (28%); 200.1 (100%, $[\text{M}+\text{H}+\text{NH}_3]^+$). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 79.06; H: 12.16; gefunden: 78.77; 11.96.

Beispiel 7: Herstellung von 5,9-Dimethyldec-8-enal

a) Bereitstellung von (E)-5,9-Dimethyldeca-2,8-diensäure

[0103] 3,7-Dimethyloct-6-enal wurde gemäß Vorschrift A zu (E)-5,9-Dimethyldeca-2,8-diensäure umgesetzt. Durch Destillation unter vermindertem Druck wurde (E)-5,9-Dimethyldeca-2,8-diensäure als farblose Flüssigkeit isoliert (8.32 g, 85% Ausbeute). Das erhaltene Produkt enthielt 3% an β,γ -Isomer und < 1% an Z-Isomer.

$^1\text{H-NMR}$ (400.132 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (d, J = 6.7 Hz, 3H); 1.15-1.41 (m, 2H); 1.58-1.71 (m, 1H); 1.60 (d, J = 0.9 Hz, 3H); 1.68 (d, J = 1.1 Hz, 3H); 1.91-2.29 (m, 4H); 5.08 (tm, J = 7.1 Hz, 1H); 5.83 (dt, J = 15.6 Hz, J = 1.5 Hz, 1H); 7.07 (dt, J = 15.6 Hz, J = 7.6 Hz, 1H); 11.9 ppm (vbs, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.626 MHz, CDCl_3): δ = 17.7; 19.5; 25.5; 25.7; 32.1; 36.7; 39.7; 121.8; 124.3; 131.5; 151.3; 172.2 ppm. MS-Cl (Chemische Ionisierung, NH_3): (m/z) = 197.1 (6%; $[\text{M}+\text{H}]^+$); 214.2 (100%, $[\text{M}+\text{H}+\text{NH}_3]^+$). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 73.43; H: 10.27; gefunden: C: 73.21; H: 10.24.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E)-5,9-Dimethyldeca-2,8-diensäure

[0104] (E)-5,9-Dimethyldeca-2,8-diensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 5,9-Dimethyldec-8-enal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure}$ = 1:10:200; Ausgangskonzentration an (E)-5,9-Dimethyldeca-2,8-diensäure:

$c_0 = 0.2$ M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C , Reaktionszeit: 24 h.

[0105] 5,9-Dimethyldec-8-enal wurde durch Filtrieren des Reaktionsgemisches über Kieselgel (3× mit CH_2Cl_2 gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als klare Flüssigkeit isoliert (274 mg, 94% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (400.132 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); 1.1-1.73 (m, 7H); 1.60 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H); 1.68 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H); 1.88-2.04 (m, 2H); 2.40 (dt, $J = 7.6$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 2H); 5.09 (tm, $J = 7.1$ Hz, 1H); 9.76 ppm (t, $J = 1.8$ Hz, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.626 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.7$; 19.5; 19.7; 25.6; 25.8; 32.3; 36.5; 37.0; 44.3; 124.9; 131.3; 202.9 ppm. MS-Cl (chemische Ionisierung, NH_3): (m/z) = 200.1 (100% $[\text{M}+\text{H}+\text{NH}_3]^+$). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 79.06; H: 12.16; gefunden: C: 78.71 H: 11.92.

Beispiel 8: Herstellung von 7-Phenylheptanal

[0106] (E)-7-Phenylhept-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 7-Phenylheptanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an (E)-7-Phenylhept-2-ensäure: $c_0 = 0.2$ M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C , Reaktionszeit: 24 h.

[0107] 7-Phenylheptanal wurde durch Filtrieren des Reaktionsgemisches über Kieselgel (3× mit CH_2Cl_2 gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als klare Flüssigkeit isoliert (286 mg, 94% Ausbeute). Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 9: Herstellung von 12-Hydroxydodecanal

[0108] (E)-12-Hydroxydodec-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 12-Hydroxydodecanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an (E)-12-Hydroxydodec-2-ensäure: $c_0 = 0.2$ M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C , Reaktionszeit: 24 h.

[0109] 12-Hydroxydodecanal wurde durch Filtrieren des Reaktionsgemisches über Kieselgel (3× mit CH_2Cl_2 /Diethylether (2:1) gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als farbloser Feststoff isoliert (279 mg, Ausbeute 87%). Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 10: Herstellung von 8-Oxononanal

[0110] (E)-8-Oxonon-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 8-Oxononanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Oct-2-ensäure} = 1:10:200$; Ausgangskonzentration an (E)-8-Oxonon-2-ensäure: $c_0 = 0.2$ M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C , Reaktionszeit: 24 h.

[0111] 8-Oxononanal wurde durch Filtrieren des Reaktionsgemisches über Kieselgel (2× mit CH_2Cl_2 /Diethylether (10:1) gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als klare Flüssigkeit isoliert (227 mg, 91% Ausbeute). Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 11: Herstellung von 5-Methylsulfanylpentanal

a) Bereitstellung von (E)-5-Methylsulfanylpent-2-ensäure

[0112] 3-Methylsulfanylpropanal wurde gemäß Methode A zu (E)-5-Methylsulfanylpent-2-ensäure umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt (6.97 g) enthielt 18% des β,γ -Isomers. Nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Petrolether/Diethylether/Essigsäure, 100:50:1) wurde (E)-5-Methylsulfanylpent-2-ensäure in einer

Menge von 3.32 g (Ausbeute 45%) isoliert. Das isolierte Produkt enthielt 5.7% des β,γ -Isomers und < 1% des Z-Isomers.

$^1\text{H-NMR}$ (400.132 MHz, CDCl_3): δ = 1.51–1.57 (m, 2H); 2.13 (s, 3H); 2.62–2.66 (m, 2H); 5.89 (dt, J = 15.7 Hz, J = 1.5 Hz, 1H); 7.09 (dt, J = 15.7 Hz, J = 6.8 Hz, 1H); 11.9 ppm (vbs, 1H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.626 MHz, CDCl_3): δ = 15.6; 31.9; 32.4; 121.9; 171.9 ppm. MS-Cl (Chemische Ionisierung, NH_3): (m/z) = 163.9 (100%, $[\text{M}+\text{H}+\text{NH}_3]^+$). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 49.29; H: 6.89; gefunden: C: 48.90; H: 6.82.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E)-5-Methylsulfanylpent-2-ensäure

[0113] (E)-5-Methylsulfanylpent-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 5-Methylsulfanylpentanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure}$ = 1:10:200; Ausgangskonzentration an (E)-5-Methylsulfanylpent-2-ensäure: c_0 = 0.2 M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0114] 5-Methylsulfanylpentanal wurde durch Filtrieren des Reaktionsgemisches über Kieselgel (2× mit CH_2Cl_2 gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als klare Flüssigkeit isoliert (165 mg, 78% Ausbeute). Die untersuchte Probe enthielt 4% 5-Methylsulfanylpentan-1-ol. Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 12: Herstellung von Benzoesäure-9-oxononylester

[0115] (E)-9-Bezoyloxynon-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu Benzoesäure-9-oxononylester umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure}$ = 1:10:200; Ausgangskonzentration an (E)-9-Bezoyloxynon-2-ensäure: c_0 = 0.2 M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0116] Benzoesäure-9-oxononylester wurde durch Filtrieren des Reaktionsgemisches über Kieselgel (2× mit CH_2Cl_2 gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als klare Flüssigkeit isoliert (403 mg, Ausbeute 96%). Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 13: Herstellung von 9-Benzyloxynonanal

[0117] (E)-9-Benzyloxynon-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 9-Benzyloxynonanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure}$ = 1:10:200; Ausgangskonzentration an (E)-9-Benzyloxynon-2-ensäure: c_0 = 0.2 M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0118] 9-Benzyloxynonanal wurde aus dem Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Cyclohexan/Diethylether, 6:1) in einer Ausbeute von 298 mg (75%) isoliert. Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der Literatur überein.

Beispiel 14: Herstellung von 9-(tert-Butyldimethylsilyloxy)nonanal

[0119] (E)-9-(tert-Butyldimethylsilyloxy)non-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu Octanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (l.1); Molares Verhältnis: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(\text{l.1})/\text{Carbonsäure}$ = 1:10:200; Ausgangskonzentration an (E)-9-(tert-Butyldimethylsilyloxy)non-2-ensäure: c_0 = 0.2 M; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H_2 (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0120] 9-(tert-Butyldimethylsilyloxy)nonanal wurde durch Filtrieren des Reaktionsgemisches über Kieselgel (2× mit CH_2Cl_2 gewaschen) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als klare Flüssigkeit isoliert (415 mg, 95% Ausbeute). Die NMR-Daten des isolierten Produkts stimmten mit der

Literatur überein.

Beispiel 15: Herstellung von 14,14-Dimethoxytetradecanal

[0121] (E)-14,14-Dimethoxytetradec-2-ensäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 14,14-Dimethoxytetradecanal umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (I.1); Molares Verhältnis: [Rh(CO)₂acac]/(I.1)/Carbonsäure = 1:10:200; Ausgangskonzentration an (E)-14,14-Dimethoxytetradec-2-ensäure: c₀ = 0.2 M; Lösungsmittel: CH₂Cl₂ (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H₂ (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0122] 14,14-Dimethoxytetradecanal wurde durch Flash-Chromatographie (Cyclohexan/Diethylether, 6:1) in einer Ausbeute von 292 mg (67%) isoliert.

¹H-NMR (400.132 MHz, CDCl₃): δ = 1.21-1.37 (m, 18H); 1.56-1.66 (m, 4H); 2.42 (dt, J = 7.4 Hz, J = 1.9 Hz, 2H); 3.31 (s, 6H); 4.35 (t, J = 5.7 Hz, 1H); 9.76 ppm (t, J = 1.9 Hz, 1H). ¹³C{¹H}-NMR (100.626 MHz, CDCl₃): δ = 22.2; 24.7; 29.2; 29.41; 29.48; 29.55; 29.60; 29.61; 29.65; 32.58; 44.0; 52.7; 104.7; 203.0 ppm. MS-Cl (chemische Ionisierung, NH₃): (m/z) = 226.1 (57%); 241.1 (100%, [M+H-CH₃OH]⁺); 258.2 (42%, [M+H+NH₃-CH₃OH]⁺); 290.2 (4%, [M+H+NH₃]⁺). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 70.54; H: 11.94; gefunden: C: 70.69; H: 11.70.

Beispiel 16: Herstellung von N-Phenylcarbaminsäure-9-oxononylester

[0123] (E)-N-Phenylcarbaminsäure-8-hydroxycarboxyloct-7-enylester wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu N-Phenylcarbaminsäure-9-oxononylester umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (I.1); Molares Verhältnis: [Rh]/(I.1)/Carbonsäure = 1:10:100; Ausgangskonzentration an (E)-N-Phenylcarbaminsäure-8-hydroxycarboxyloct-7-enylester: c₀ = 0.1 M; Lösungsmittel: CH₂Cl₂ (8 ml); Druck: 20 bar; Synthesegas: CO/H₂ (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 20 h.

[0124] N-Phenylcarbaminsäure-9-oxononylester wurde aus dem Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat, 3:1) als weißer Feststoff (341.7 mg, Ausbeute 77%) isoliert.

¹H-NMR (400.132 MHz, CDCl₃): δ = 1.29-1.43 (m, 8H); 1.59-1.71 (m, 4H); 2.42 (dt, J = 7.3 Hz, J = 1.8 Hz, 2H); 4.15 (t, J = 6.6 Hz, 2H); 6.68 (bs, 1H); 7.05 (tt, J = 7.3 Hz, J = 1.2 Hz, 1H); 7.26-7.32 (m, 2H); 7.38 (bd, J = 7.8 Hz, 2H); 9.76 ppm (t, J = 1.8 Hz, 1H). ¹³C{¹H}-NMR (100.626 MHz, CDCl₃): δ = 22.1; 25.8; 28.9; 29.0; 29.1; 29.2; 43.9; 65.4; 118.7; 123.4; 129.1; 138.1; 153.8; 202.9 ppm. MS-Cl (chemische Ionisierung, NH₃): (m/z) = 278.2 (100%, [M+H]⁺). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 69.29; H: 8.36; gefunden: C: 69.18; H: 8.41.

Beispiel 17: Herstellung von 12-Oxidodecansäure

a) Bereitstellung von (E)-Dodec-2-endicarbonsäure

[0125] 10-Oxidodecansäure wurde gemäß Methode A unter Verwendung von 4 Moläquivalenten an Pyridin zu (E)-Dodec-2-endicarbonsäure umgesetzt. Das Rohprodukt wurde in Ethylacetat umkristallisiert. (E)-Dodec-2-endicarbonsäure wurde als farbloser Feststoff isoliert (903 mg; Ausbeute 79%; < 1% β,γ-Isomer; < 1% Z-Isomer).

¹H-NMR (400.132 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.20-1.30 (m, 8H); 1.35-1.44 (m, 2H); 1.44-1.53 (m, 2H); 2.12-2.21 (m, 4H); 5.75 (dt, J = 15.6 Hz, J = 1.5 Hz, 1H), 6.81 (dt, J = 15.6 Hz, J = 7.0 Hz, 1H), 11.5 ppm (vbs, 1H). ¹³C{¹H}-NMR (100.626 MHz, DMSO-d₆): δ = 24.4; 27.4; 28.5; 28.6; 31.3; 33.6; 121.8; 148.8; 167.0; 174.4 ppm. MS-Cl (chemische Ionisierung, NH₃): (m/z) = 229.2 (35%, [M+H]⁺); 246.2 (100%, [M+H+NH₃]⁺). Elementaranalyse [Gew.-%]: berechnet: C: 63.14; H: 8.83; gefunden: 62.79 H; 8.88.

b) Decarboxylative Hydroformylierung von (E)-Dodec-2-endicarbonsäure

[0126] (E)-Dodec-2-endicarbonsäure wurde unter den im Folgenden genannten Reaktionsbedingungen gemäß Methode B zu 12-Oxidodecansäure umgesetzt.

Ligand: N-(6-Diphenylphosphanylpyridin-2-ylcarbonyl)guanidin (I.1); Molares Verhältnis: [Rh(CO)₂acac]/(I.1)/Carbonsäure = 1:10:200; Ausgangskonzentration an 12-Oxidodecansäure: c₀ = 0.2 M; Lösungsmittel: CH₂Cl₂ (8 ml); Druck: 13 bar; Synthesegas: CO/H₂ (1:1); Reaktionstemperatur: 25°C, Reaktionszeit: 24 h.

[0127] 12-Oxidodekansäure wurde aus dem Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Petrolether/Diethylether/Essigsäure = 100:50:1) als farbloser Feststoff (171.5 mg, Ausbeute 50%) isoliert. Die Ausgangsverbindung war dabei zu 75% umgesetzt. Die erhaltenen analytischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.

VII. Molecular Modeling

[0128] Die Befähigung zur wechselseitigen Erkennung von Katalysator und α,β -ungesättigten Carbonsäuren wurde durch Molecular Modeling (MMFF, Spartan Pro) überprüft. Die dabei erhaltenen Daten stützen die experimentellen Befunde bezüglich der wechselseitigen Erkennung von Katalysator und Substrat.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

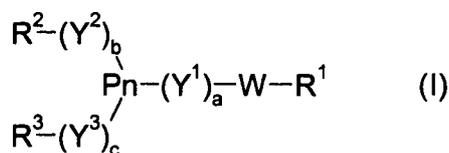
- EP 1486481 [0002]
- EP 2007/059722 [0002]
- DE 102006041064 [0002]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- B. Breit und W. Seiche, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6608–6609 [0002]
- B. Breit und T. Smejkal beschreiben in Angew. Chem. 2008, 120, 2, 317–321 [0003]
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff [0058]
- Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff [0059]
- Angew. Chem. 2008, 120, 2, 317–321 [0082]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung einer α,β -ungesättigten Carbonsäure oder deren Salz mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, wobei der Katalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Verbindung der Formel (I) umfasst,



worin

Pn für ein Pnicogenatom steht;

W für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 8 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht,

R¹ für eine zur Ausbildung wenigstens einer intermolekularen, nichtkovalenten Bindung mit der Gruppe -X(=O)OH der Verbindung der Formel (I) befähigte funktionelle Gruppe steht,

R² und R³ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei Alkyl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy aufweist und wobei Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkyl genannten Substituenten; oder

gemeinsam mit dem Pnicogenatom und falls vorhanden gemeinsam mit den Gruppen Y² und Y³ für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei-, drei- oder vierfach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy aufweisen,

a, b und c unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen und

Y¹, Y² und Y³ unabhängig voneinander für O, S, NR^a, oder SiR^bR^c steht, worin R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei Alkyl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Alkoxy, Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocycloalkyl, Heterocycloalkoxy, Aryl, Aryloxy, Hetaryl und Hetaryloxy aufweist und wobei Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl gegebenenfalls 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkyl genannten Substituenten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Anzahl an Kohlenstoffatomen des hergestellten Aldehyds der Anzahl an Kohlenstoffatomen der eingesetzten α,β -ungesättigten Carbonsäuren entspricht.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Katalysator durch die Gruppe R¹ zur Ausbildung eines Aggregats mit der α,β -ungesättigten Carbonsäure befähigt ist, worin die konjugierte C-C-Doppelbindung der α,β -ungesättigten Carbonsäure zur Wechselwirkung mit dem komplexgebundenen Metall der VIII. Nebengruppe befähigt ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist unter Co, Ru, Rh, Ir, Pd und Pt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems für Rh steht.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Pn in den Verbindungen der Formel (I) für Phosphor steht.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Rest R¹ in der Verbindung der Formel (I) wenigstens eine NH-Gruppe umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei R¹ ausgewählt ist unter -NHR^w, =NH, -C(=O)NHR^w, -C(=S)NHR^w, -C(=NR^y)NHR^w, -O-C(=O)NHR^w, -O-C(=S)NHR^w, -O-C(=NR^y)NHR^w, -N(R^z)-C(=O)NHR^w, -N(R^z)-C(=S)NHR^w und -N(R^z)-C(=NR^y)NHR^w, worin R^w, R^y und R^z jeweils unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder jeweils gemeinsam mit einem weiteren Substituenten der Verbindung der Formel (II)

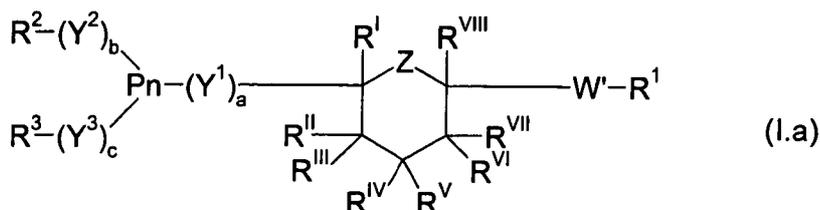
Teil eines 4- bis 8-gliedrigen Ringsystems sind.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei R^1 für $-NH-C(=NH)NHR^w$ steht, worin R^w für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R^2 und R^3 ausgewählt sind unter jeweils gegebenenfalls substituiertem Phenyl, Pyridyl oder Cyclohexyl.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei a, b und c für 0 stehen.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel (I.a),



worin

a, b, c, Pn, R^1 , R^2 , R^3 , Y^1 , Y^2 und Y^3 eine der in einem der Ansprüche 1 bis 10 gegebenen Bedeutungen aufweisen,

W' für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 5 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht,

Z für O, S, $S(=O)$, $S(=O)_2$, $N(R^{IX})$ oder $C(R^{IX})(R^X)$ steht und

R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} , R^{VII} , R^{VIII} , R^{IX} und R^X unabhängig voneinander für H, Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl, stehen,

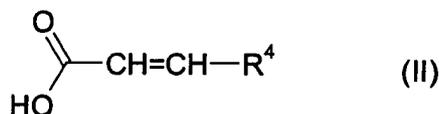
oder jeweils zwei an benachbarte Ringatome gebundene Reste R^I , R^{II} , R^{IV} , R^{VI} , R^{VII} und R^{IX} , gemeinsam für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den benachbarten Ringatomen stehen, wobei der Sechsring bis zu drei nicht kumulierte Doppelbindungen aufweisen kann.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei W' in der Verbindung der Formel (I.a) für $C(=O)$ steht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei R^1 in den Verbindungen der Formel (I.a) für $-NH-C(=NH)NHR^w$ steht, worin R^w für H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei die Reste R^I mit R^{II} , R^{IV} mit R^{VI} und R^{VIII} mit R^{IX} in der Verbindung der Formel (I.a) jeweils gemeinsam für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den benachbarten Ringatomen stehen.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man eine α,β -ungesättigte Carbonsäure der Formel (II),



worin

R^4 für H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht,

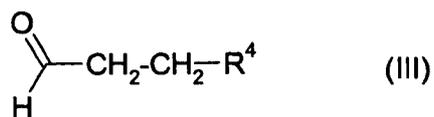
wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen in Alkyl oder Alkenyl unabhängig voneinander durch $-O-$, $-O-C(=O)-$, $-O-Si(R^{4a})(R^{4b})-$, $-O-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-N(R^{4c})-$, $-O-C(=O)-S-$, $-N(R^{4c})-$, $-N(R^{4c})-C(=O)-$, $-N(R^{4c})-C(=O)-O-$, $-N(R^{4c})-C(=O)-N(R^{4c})-$, $-N(R^{4c})-C(=O)-S-$, $-S-$, $-S-C(=O)-$, $-S-C(=O)-O-$, $-S-C(=O)-N(R^{4e})-$, $-S-C(=O)-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-N(R^c)-$, $-C(=O)-S-$ oder $-Si(R^{4a})(R^{4b})-$ ersetzt sein können, worin R^{4a} und R^{4b} unabhängig voneinander für Alkyl stehen und

R^{4c} für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl steht, und

wobei Alkyl, Alkenyl und Alkynyl gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten ausgewählt unter Halogen, Cyano, Nitro, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl aufweisen und

wobei Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten aufweisen, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für Alkyl, Alkenyl und Alkynyl genannten Substituenten,

zu einem Aldehyd der Formel (III),



worin R^4 die für die Verbindung der Formel (II) gegebene Bedeutung aufweist, umsetzt.

17. Verwendung eines Katalysators umfassend wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Verbindung der Formel (I), wie in einem der Ansprüche 1 bis 15 definiert, zur decarboxylierenden Hydroformylierung α,β -ungesättigter Carbonsäuren.

18. Verwendung nach Anspruch 17, wobei das Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist unter Co, Ru, Rh, Ir, Pd und Pt.

19. Verwendung nach Anspruch einem der Ansprüche 17 oder 18, wobei die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel (I.a), wie in einem der Ansprüche 12 bis 15 definiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen