

## Rhodiumkatalysierte Zweiphasenhydroformylierung von n-Hex-1-en mit Sulfonsäuresalzen des Tris(4-fluorphenyl)phosphins als wasserlösliche Komplexliganden

Bernhard Fell und Georgios Papadogianakis

Aachen, Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule

Eingegangen am 17. Dezember 1993 bzw. 5. April 1994

### Rhodium-catalyzed Two-phase Hydroformylation of Hex-1-ene with Sulfonated Tris(4-fluorophenyl)phosphine as Water-soluble Complex Ligands

**Abstract** Tris(4-fluorophenyl)phosphine (TFPP) was prepared from 1-bromo-4-fluoro-benzene in 35 % yield. This phosphine was quantitatively sulfonated by using a  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3$  mixture containing 25,5 %  $\text{SO}_3$  and a 14-fold excess of  $\text{SO}_3$  to phosphine. The desired product was the trisodium salt of the trisulfonated tris(4-fluorophenyl)phosphine (TFPPTS). After 410 hours of sulfonation, hydrolysis and pH-selective separation, the resulting mixture contained 6 % TFPPTS and 94 % disodium salt of the disulfonated tris(4-fluorophenyl)phosphine (TFPPDS).

Hex-1-ene was hydroformylated in a two-phase system by

using the water-soluble catalytic systems  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  with a mixture of 94 % TFPPDS + 6 % TFPPTS and  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  with the trisodium salt of trisulfonated triphenylphosphine (TPPTS). The TFPP or TFPPTS ligand possesses a stronger  $\pi$ -acidity than the TPP or TPPTS and at low P/Ph-ratios higher selectivities to linear aldehydes are achieved with the Rh/TFPP or Rh/TFPPDS + TFPPTS than with the Rh/TPP or Rh/TPPTS catalytic system. The Rh/TFPPDS + TFPPTS complex is quantitatively recovered by simple separation of the aqueous layer from the organic layer which contains the substrate and the products.

Die Hydroformylierung ist ein katalytisches Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff [1]. Sie ist eine homogen katalysierte Reaktion, und wie bei allen durch Übergangsmetallkomplexe homogen katalysierten Prozessen ist die Abtrennung des Katalysators von dem Reaktionsprodukt und dessen verlustfreie Rückführung in den Prozeß von entscheidender Bedeutung [2–4]. Als Problemlösung bietet sich die Heterogenisierung des Homogenkatalysators an. Eine sehr elegante Methode, den homogen gelösten Rhodiumkatalysator zu heterogenisieren, ist im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Zweiphasenhydroformylierungsverfahren realisiert worden [5–13]. Hier wird durch Anwendung von wasserlöslichem Triphenylphosphintrisulfonsäure-Natriumsalz (NaTPPTS) als Katalysator-Ligand der Hydroformylierungskatalysator, Rhodiumcarbonyl, in eine wasserlösliche Form gebracht [14–19]. Die Hydroformylierung mit der wäßrigen Lösung des Rhodiumcarbonyl-NaTPPTS-Komplexes reduziert das Problem der Katalysatorabtrennung auf eine einfache Phasentrennung, wobei in der wäßrigen Phase der Katalysator und in der organischen Phase das Hydroformylierungsprodukt vorliegen [20].

Zielprodukt der Hydroformylierung höhermolekularer 1-Olefine ist in der Regel der unverzweigte Aldehyd. Bei der rhodiumkatalysierten Reaktion begünstigen tiefe Reaktionstemperaturen und niedrige Drücke die Bildung eines hohen n-/i-Verhältnisses im erhaltenen Aldehydisomerengemisch. Stärker als durch diese allgemeinen Reaktionsparameter wird die Bildung des n-Aldehyds durch tertiäre Phosphine als Komplexliganden des Katalysators beeinflusst, wobei aromatische Phosphine höhere n-/i-Verhältnisse erreichen lassen als aliphatische Phosphine.

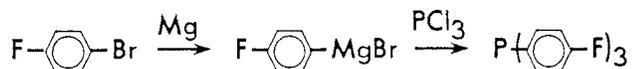
Man erklärt dieses unterschiedliche Verhalten damit, daß die Basizität der aromatischen Verbindungen geringer ist als die der aliphatischen [27]. Unruh und Christenson [21,22] sowie Moser et al. [23] konnten zeigen, daß eine Abhängigkeit zwischen der Selektivität und der Basizität der eingesetzten aromatischen Phosphine als Liganden bei der Hydroformylierung besteht. Elektronenziehende Substituenten am aromatischen Ring des Phosphins erniedrigen die Basizität, d.h. erhöhen die  $\pi$ -Acidität dieser Liganden und erhöhen damit die Selektivität der linearen Aldehyde bei der Hydroformylierung. Allman und Goel [24] haben Basizitätsreihen von aromatischen Phosphi-

nen aufgestellt, die verschiedene Substituenten am aromatischen Ring aufweisen. Nach dieser Reihe besitzt z.B. Tris(4-fluorphenyl)phosphin [25–27] einen  $pK_a$ -Wert von 1,97, der niedriger als der von Triphenylphosphin [ $pK_a = 2,73$ ] ist. Es sollte nun geprüft werden, ob fluorsubstituiertes TPPTS aufgrund seiner starken  $\pi$ -Acidität im Vergleich zu unsubstituiertem TPPTS zu höheren  $n/i$ -Verhältnissen im Aldehydgemisch führt.

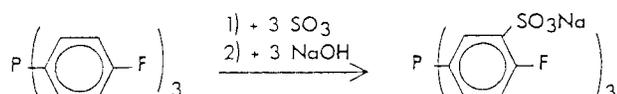
## Ergebnisse

### Synthese und Sulfonierung von Tris(4-fluorphenyl)phosphin

Zur Darstellung von Tris(4-fluorphenyl)phosphin wurde in Anlehnung an die Vorschriften von de Ketelare [25], Schindlbauer [26] und Barlett [28] gearbeitet. Ausgehend von 4-Fluorbrombenzol wurde durch Grignard-Reaktion und anschließende Umsetzung mit  $PCl_3$  Tris(4-fluorphenyl)phosphin (TFPP) erhalten:



TFPP wurde mit 25 %-igem Oleum und einem  $SO_3$ /TFPP-Molverhältnis von 14 bei Raumtemperatur 410 Stunden lang sulfoniert. Zielprodukt der Sulfonierung war das Tris(3-natriumsulfonato-4-fluorphenyl)phosphin:



Nach 48 Stunden Reaktionszeit war der TFPP-Umsatz vollständig. Nach Neutralisation einer Probe mit wäßriger NaOH wurde die Bildung von 70 % monosulfoniertem und 22 % disulfoniertem Tris(4-fluorphenyl)phosphin nachgewiesen. Der Anteil des disulfonierten Tris(4-fluorphenyl)phosphins stieg mit der Reaktionszeit auf Kosten des monosulfonierten Produktes weiter an. Erst nach 116 Stunden Reaktionszeit konnte auch Tris(3-natriumsulfonato-4-fluorphenyl)phosphin nachgewiesen werden. Nach 410 Stunden Reaktion wurde die ganze Reaktionsmischung mit sauerstofffreiem Wasser bei 25 °C hydrolysiert. Die HPLC-Analyse einer mit wäßriger NaOH neutralisierten Probe zeigt die Zusammensetzung:

- 7.7 % Tris(3-natriumsulfonato-4-fluorphenyl)phosphin (TFPPTS)
- 79.6 % disulfoniertes Tris(4-fluorphenyl)phosphin (TFPPDS)
- 12.3 % monosulfoniertes Tris(4-fluorphenyl)phosphin (TFPPMS).

Nach einer pH-selektiven Trennung mit Hilfe einer Triisooctylamin/Toluol-Mischung und 5 proz. NaOH-Lösung wurde bei einem pH-Wert von 6,8 eine Mischung aus 6 % TFPPTS und 94 % TFPPDS isoliert.

Die lange Reaktionszeit von 410 Stunden bei der Sulfonierung von TFPP kann dahingehend erklärt werden, daß wegen des negativen induktiven Effektes der Fluorsubstituenten die Elektronendichte an der ortho-Stellung des aromatischen Ringes erniedrigt und dadurch der elektrophile Angriff von  $SO_3$  erschwert wird. Es wurde eine niedrige Konzentration des Oleums von 25 % gewählt, um trotz der langen Sulfonierungszeit möglichst wenig Phosphinoxidbildung zu verursachen.

### Hydroformylierung von n-Hex-1-en mit Tris(4-fluorphenyl)phosphin im einphasigen und mit sulfoniertem Tris(4-fluorphenyl)phosphin im zweiphasigen System

Zur Überprüfung der Wirksamkeit von Tris(4-fluorphenyl)phosphin im Vergleich zu Triphenylphosphin wurde zuerst die Hydroformylierung von n-Hex-1-en mit beiden nicht-sulfonierten Cokatalysatoren unter standardisierten Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Ein Vergleich zwischen den Hydroformylierungsergebnissen mit TFPP und Triphenylphosphin als Cokatalysatoren zeigt, daß der Einsatz des weniger basischen Liganden TFPP bei kleineren P/Rh-Verhältnissen eine geringfügig bessere Selektivität an linearen Aldehyden als Triphenylphosphin liefert. Um diese höhere Selektivität des Rh/TFPP-Katalysatorsystems mit den Vorteilen einer leichten und verlustfreien Rückgewinnung des Katalysators zu verbinden, wurde TFPP sulfoniert und das erhaltene Gemisch von 94 % TFPPDS und 6 % TFPPTS als wasserlöslicher Komplexligand in die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von n-Hex-1-en eingesetzt, wobei nur das P/Rh-Verhältnis variiert wurde, alle anderen Reaktionsparameter konstant blieben. Das Triphenylphosphintrisulfonsäure-Natriumsalz (NaTPPTS) wurde ebenfalls als Cokatalysator in die rhodiumkatalysierte zweiphasige Hydroformylierung von n-Hexen-1 unter gleichen Bedingungen eingesetzt, so daß ein direkter Vergleich der beiden Cokatalysatoren möglich ist. Bei allen Hydroformylierungsversuchen mit diesen Katalysatoren wurden als Produkte nur Aldehyde erhalten. Es wurde keine Alkohol- oder Dickölbildung beobachtet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

## Diskussion der Ergebnisse

Die Werte der Tabelle 2 zeigen, daß die zweiphasige Hydroformylierung des mittelmolekularen Olefins n-Hex-1-en mit  $Rh_4(CO)_{12}$  und TFPPDS (davon sind 6 % TFPPTS) als Cokatalysator bei niedrigen P/Rh-Verhält-

**Tabelle 1** Hydroformylierung von n-Hex-1-en mit  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  und TFPP bzw. Triphenylphosphin als Cokatalysatoren im Einphasen-System

Vers Nr.	Ligand	P/Rh-Verhältnis	Ausbeute (Aldehyde) (%) <sup>a)</sup>	n-Heptanal	Selektivität (%) 2-Methylhexanal	2-Ethylpentanal	n/i-Verhältnis
1/1	$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_5\text{F})_3$	3,75	99	70	28	2	2.3
1/2	$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_5\text{F})_3$	7,5	99	71	27	2	2.4
1/3	$\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_5\text{F})_3$	15	99	72	27	1	2.6
1/4	$\text{PPh}_3$	3,75	99	60	32	8	1.5
1/5	$\text{PPh}_3$	7,5	99	69	28	3	2.2
1/6	$\text{PPh}_3$	15	99	71	27	2	2.4

Konstante Reaktionsbedingungen: 120 °C, 50 bar,  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1), 2 Stdn.; Ansatz 5,37 g (64 mmol) n-Hex-1-en, 24,7 mg (0,033 mmol)  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  d.h. (0,132 mmol) Rh; Lösungsmittel: Toluol (20 ml); Tris(p-fluorphenyl)-phosphin: 1/1 : 0,15 g (0,49 mmol); 1/2: 0,31 g (0,99 mmol); 1/3: 0,62 g (1,98 mmol); Triphenylphosphin: 1/4: 0,12 g (0,49 mmol); 1/5: 0,25 g (0,99 mmol); 1/6: 0,51 g (1,98 mmol); <sup>a)</sup>Ausbeute an Aldehyd bezogen auf eingesetztes Olefin.

**Tabelle 2** Hydroformylierung von n-Hex-1-en mit  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  und einer Mischung aus 94 % TFPPDS + 6 % TFPPTS sowie TPPTS als wasserlösliche Cokatalysatoren im Zweiphasen-System

Vers Nr.	Ligand	P/Rh-Verhältnis	Ausbeute (Aldehyde) (%) <sup>a)</sup>	n-Heptanal	Selektivität (%) 2-Methylhexanal	2-Ethylpentanal	n/i-Verhältnis
2/1	TFPPDS/TFPPTS (94%/6%)	7,5	11	93	7	Spur	13
2/2	"	15	6	94	5	0,4	16
2/3	"	60	8	96	4	0,3	24
2/4	TPPTS	7,5	13	86	14	0,1	6
2/5	TPPTS	15	16	91	9	Spur	10
2/6	TPPTS	60	11	96	4	0,3	24

Konstante Reaktionsbedingungen: 120 °C, 50 bar,  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1), 2 Stdn., Ansatz 5,37 g (64 mmol) n-Hex-1-en; 24,7 mg (0,033 mmol)  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  d.h. (0,132 mmol) Rh; Lösungsmittel:  $\text{O}_2$ -freies  $\text{H}_2\text{O}$  (20 ml); TFPPDS (mit 6 % TFPPTS) 2/1: 0,51 g (0,99 mmol); 2/2: 1,1 g (1,98 mmol); 2/3: 4,1 g (7,9 mmol); wäßrige TPPTS-Lösung (0,53 mol/Kg): 2/4: 1,86 g (0,99 mmol); 2/5: 3,73 g (1,98 mmol); 2/6: 14,9 g (7,92 mmol); <sup>a)</sup>Ausbeute an Aldehyd bezogen auf eingesetztes Olefin.

nissen höhere Selektivitäten an linearen Aldehyden als das Rh/TPPTS-Katalysatorsystem liefert. TFPPDS besitzt einen niedrigeren Sulfonierungsgrad als TPPTS, und so darf man erwarten, daß der Einsatz des höher sulfonierten TFPPTS als Cokatalysator bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung noch höhere Selektivitäten an linearen Aldehyden als das Rh/NaTPPTS- und das Rh/TFPPDS-System liefern wird.

Mit dem Rh/TFPPDS-Katalysatorsystem bekommt man zwar höhere Selektivitäten an linearen Aldehyden, dafür aber geringere Ausbeuten als mit dem Rh/NaTPPTS-Katalysator. Die Ausbeuten an Aldehyden, die bei der zweiphasigen n-Hex-1-en-Hydroformylierung sowohl mit dem Rh/TFPPDS-, als auch mit dem Rh/NaTPPTS-Katalysatorsystem erhalten werden, sind gering. Dies kann dahingehend erklärt werden, daß die Solubilisation des mittelmolekularen Olefins n-Hex-1-en in der wäßrigen Phase, in der sich der Katalysator befindet, gering ist und nur das solubilisierte Ole-

fin zu den Aldehyden abreagieren kann. Mit Hilfe des Rh/TFPPDS + TFPPTS-Katalysatorsystem dürfte man bei der zweiphasigen Hydroformylierung von Propen, wegen seiner besseren Solubilisation in der wäßrigen Katalysatorschicht, hohe Umsätze erwarten. Damit das mittelmolekulare  $\alpha$ -Olefin n-Hex-1-en bei der rhodiumkatalysierten zweiphasigen Hydroformylierung mit hohen Umsätzen abreagieren kann, muß man unter den Bedingungen der mizellaren Cokatalyse arbeiten [20].

Bei allen Versuchen der Tabelle 2 war die organische Phase farblos und klar geblieben. Der Katalysator wurde also vollständig in der wäßrigen Phase gehalten und konnte durch eine einfache Phasentrennung quantitativ zurückgewonnen werden.

Wir danken der Hoechst AG, Werk Ruhrchemie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Bahrman, Herrn Dr. J. Weber und Herrn Dr. W. Konkol, Hoechst AG, Werk Ruhrchemie, danken wir für die vielen Hinweise und fruchtbaren Diskussionen.

## Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsmaterialien standen entweder als kommerzielle Produkte (4-Fluorbrombenzol, Magnesium, Phosphortrichlorid, 65 %-iges Oleum, 96 %-ige Schwefelsäure, n-Hex-1-en) zur Verfügung, oder wurden von der Hoechst AG, Werk Ruhrchemie, überlasen (TPPTS, Triisooctylamin). Tetra-rhodiumdodecacarbonyl wurde nach bekannten Verfahren hergestellt [29, 30]

Die Synthese von TFPP erfolgte nach der Vorschrift von de Ketelaere et al.. Die Ausbeute betrug nach dreimaliger Umkristallisation 35 % der Theorie [25].

### Sulfonierung von TFPP

In einem mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgestatteten 1 l-Schlenkkolben, der vorher evakuiert, ausgeheizt und mit Argon gefüllt worden war, wurden 85 g 96 %-ige  $H_2SO_4$  und 23 g (0,18 mol  $SO_3$ ) 65 %-iges Oleum vorgelegt. Dieses 100 proz. Schwefelsäure wurde auf +5 °C abgekühlt. Innerhalb von 1,5 Stunden wurden 15,0 g (0,04 mol) TFPP in kleinen Portionen zu  $H_2SO_4$  zugegeben. Zu dieser homogenen Mischung wurden 70,0 g (0,56 mol  $SO_3$ ) 65 %-iges Oleum innerhalb von 1 Stunde zugetropft. Die Innentemperatur war während der Zugabe nicht höher als auf +10 °C gestiegen. Während der gesamten Sulfonierungszeit blieb die Temperatur konstant bei 24 °C. Nach 2,5; 18; 48; 116; 142; 164; 185; 311 und 330 Stunden Reaktion wurde jeweils eine Probe entnommen und in Eiswasser hydrolysiert. Anschließend wurde die verdünnte Lösung durch Zusatz von ca. 15 proz. NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 12 eingestellt und zur Abtrennung des nicht umgesetzten TFPP mit Toluol extrahiert. Die Phasen wurden getrennt und durch HPLC analysiert. Nach 38 Stunden Reaktionszeit konnte in der Toluolschicht TFPP nicht mehr nachgewiesen werden. Die Analyse der wäßrigen Schicht ergab, daß sich 70 Gew.-% des TFPP zu TFPPMS und 22 Gew.-% zu TFPPDS umgesetzt hatten. Weitere, nach 116 bis 330 Stunden Reaktionszeit entnommene Proben zeigten, daß die Menge des TFPPDS zugenommen und die Menge des TFPPMS entsprechend abgenommen hatte. Erst nach 116 Stunden Reaktionszeit konnte TFPPTS in Spuren nachgewiesen werden. Nach 410 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung mit sauerstofffreiem Wasser hydrolysiert. Durch intensive Außenkühlung wurde die Innentemperatur während der Hydrolyse zwischen 20 und 25 °C gehalten.

Zu der Reaktionsmischung wurde nun eine Lösung von 46 g (130 mmol) Triisooctylamin in 185 g Toluol gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde die wäßrige, nur noch Schwefelsäure enthaltene Schicht abgetrennt und verworfen. Die Toluolphase wurde unter Rühren mit einer 5 proz. wäßrigen Natronlauge versetzt, bis sich in der wäßrigen Phase ein pH-Wert von 4,1 eingestellt hatte. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, sie erhielt, wie die Analyse ergab, lediglich  $Na_2SO_4$ .

Zur Triisooctylamin/Toluol-Schicht wurde nun weitere 5 proz. NaOH-Lösung bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 6,76 gegeben. Die wäßrige Schicht wurde abgetrennt, zur Trockne eingengt und mit Methanol gewaschen. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum des so erhaltenen Feststoffes zeigte, daß es sich um eine Mischung aus 87 Gew.-% sulfoniertem TFPP und 13 Gew.-% sulfoniertem Tris(4-fluorphenyl)phosphinoxid handelte. Das Sulfonierungsprodukt des TFPP bestand aus 6 Gew.-% TFPPTS und 94 Gew.-% TFPPDS. Der pH-Wert der Triisooctylamin/Toluol-Phase wurde nun durch erneute

Zugabe wäßriger 5proz. NaOH-Lösung auf 12,71 erhöht, darauf die wäßrige Schicht abgetrennt und zur Trockne eingengt. Aufgrund des  $^{31}P$ -NMR-Spektrums bestand der erhaltene Feststoff aus 91 Gew.-% TFPPMS und 9 Gew.-% sulfonierten Tris(4-fluorphenyl)phosphinoxiden.

Die Natriumsalze des mono-, di- und trisulfonierten TFPP sind in Wasser sehr gut löslich, aber in typischen organischen Lösungsmitteln wie n-Hexan, Toluol, Diethylether und Essigsäureethylester unlöslich.

$^{31}P$ -NMR (Bruker Pulse NMR Spektrometer CXP 200, 81,01 MHz,  $D_2O$  als Lösungsmittel, 85 Gew.-%-ige Phosphorsäure als externer Standard):  $\delta$  [TFPPTS] = - 8,1 ppm;  $\delta$  [TFPPDS] = - 8,5 ppm;  $\delta$  [TFPPMS] = - 8,6 ppm;  $\delta$  [TFPPTS-oxid] = + 33,3 ppm;  $\delta$  [TFPPDS-oxid] = + 32,6 ppm.

HPLC-Analyse (Spectra Physics SP 8100 Liquid Chromatograph, 250 mm x 4 mm-RP8-Säule; Lösungsmittel: Methanol [A] und 0,08 mol/l wäßrige Tetramethylammoniumbromidlösung [B]; Zeitgradient: 0 Min: 4 % [A] und 96 % [B]; 0,5 Min: 4 % [A] und 96 % [B]; 1,75 Min: 16 % [A] und 84 % [B]; 3,25 Min: 16 % [A] und 84 % [B]; 10,25 Min: 85 % [A] und 15 % [B]; 11,25 Min: 96 % [A] und 4 % [B]; 14,4 Min: 4 % [A] und 96 % [B]; Flußgeschwindigkeit: 2,5 ml/min). RT(TFPPTS) = 7,08 Min; RT(TFPPDS) = 9,41 Min; RT(TFPPMS) = 12,23 Min; RT(TFPPTS-oxid) = 1,0 Min; RT(TFPPDS-oxid) = 1,18 Min. RT = Retentionszeit.

### Durchführung der Hydroformylierungsversuche

Alle Versuche wurden in zwei mit Rührvorrichtung und Einlaßstutzen versehenen Edelstahlautoklaven durchgeführt. Zur Entfernung des Sauerstoffs wurde der Autoklav evakuiert, mit Argon gefüllt und auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt. Sodann wurde mehrfach Synthesegas aufgepreßt und wieder entspannt. Anschließend wurde in den Autoklaven die vorbereitete Katalysatorlösung, n-Hex-1-en, der innere Standard und ein Drittel der berechneten Lösungsmittelmenge gegeben. Die Katalysatorlösung wurde in einem evakuierten, ausgeheizten und mit Argon gefüllten Schlenkrohr hergestellt. In dieses Gefäß wurde die berechnete Menge des P-Liganden gelöst in zwei Dritteln der insgesamt eingesetzten Lösungsmittelmenge und darauf die berechnete Menge Rhodium, als  $Rh_4(CO)_{12}$ , eingewogen. Der Inhalt des Autoklaven wurde bei Reaktionstemperatur durch Aufpressen von Synthesegas ( $CO/H_2 = 1:1$ ) auf den gewünschten Reaktionsdruck gebracht und der Rührer angestellt. Der Autoklav war mit einem Drucksensor ausgerüstet, der es gestattet, die Druckabnahme während der Reaktion kontinuierlich zu verfolgen und mittels eines Schreibers aufzuzeichnen. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden wurde auf etwa 25 °C abgekühlt, das überschüssige Gas entspannt, der Reaktorinhalt ausgetragen und gaschromatographisch analysiert.

### Analyse der Reaktionsprodukte

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben diente ein Gaschromatograph des Typs Sichromat 3 der Fa. Siemens. Säule: 50 m FS-WG11, Säulentemperatur: 50–200 °C, Temperaturprogramm: 5 min iso, 8 °C/min, Verdampftemperatur: 250 °C, Trägergas:  $N_2$ , Detektor: FID. Als innerer Standard diente n-Tridecan.

**Literatur**

- [1] O. Roelen, D. B. P. 849 548 (20.09.1938); Chem. Zentralbl. **1953**, 927
- [2] B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber, H. Bahrmann, J. Prakt. Chem. **335**(1993) 75
- [3] H. Bahrmann, B. Fell, G. Papadogianakis, Ger. Offen. DE 3 942 787 A1 (27.06.1991); Chem. Abstr. **115** (1991) 183583c
- [4] H. Bahrmann, B. Fell, G. Papadogianakis, Ger. Offen. DE 3 942 954 A1 (27.06.1991); Chem. Abstr. **115** (1991) 255627v
- [5] H. Bach, H. Bahrmann, W. Gick, W. Konkol, E. Wiebus (Ruhrchemie AG), Chem. Ing. Tech. **59** No. 11 (1987) 882; Chem. Abstr. **109** (1988) 8348j
- [6] H. Bahrmann, H. Bach (Ruhrchemie AG), Phosphorus Sulfur **30** No. 3-4 (1987) 611; Chem. Abstr. **107** (1987) 42066j
- [7] G. Kessen, B. Cornils, J. Hibbel, H. Bach, W. Gick, E. Wiebus, W. Zgorzelski (Ruhrchemie AG); Ger. Offen. DE 3 530 839 (05.03.1987); Chem. Abstr. **107** (1987) 42074k
- [8] E. Kuntz (Rhône-Poulenc Industries), DE 26 27 354 (23.12.1976); Chem. Abstr. **87** (1977) 101944n
- [9] E. G. Kuntz, Chemtech. **17** No. 9 (1987) 570
- [10] Ruhrchem AG, Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, CN 85 105 099 (31.12.1986); Chem. Abstr. **108** (1988) 96632e
- [11] B. Cornils, W. Konkol, H. Bach, G. Daembkes, W. Gick, E. Wiebus, H. Bahrmann (Ruhrchemie AG), Ger. Offen. DE 3 415 968 (31.10.1985); Chem. Abstr. **104** (1986) 209147
- [12] B. Cornils, W. Konkol, H. Bach, G. Daembkes, W. Gick, W. Greb, E. Wiebus, H. Bahrmann (Ruhrchemie AG), Ger. Offen. DE 3 413 427 (17.10.1985); Chem. Abstr. **104** (1986) 188661j
- [13] H. Kalbfell, H. Mercamp, B. Lieder (Ruhrchemie AG), Ger. Offen. DE 3 341 035 (23.03.1985); Chem. Abstr. **104** (1986) 19 340y
- [14] J. Jenck, D. Morel (Rhône-Poulenc Recherches), EP 133 410 (20.02.1085); Chem. Abstr. **103** (1985) 6511j
- [15] Ch. Varre, M. Desbois, J. Nouvel (Rhône-Poulenc Recherches, Fr. Demande, FR 2 561 650 (27.09.1985); Chem. Abstr. **105** (1986) 13413p
- [16] R. Gärtner, B. Cornils, H. Lappe (Ruhrchemie AG), Ger. Offen. DE 32 35 030 (22.03.1984); Chem. Abstr. **101** (1984) 44331t
- [17] D. Morel, J. Jenck (Rhône-Poulenc), FR 2 550 202 (08.03.1983); vgl. auch Chem. Abstr. **103** (1985) 6511j
- [18] E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc) FR 2 314 910 (20.06.1975); vgl. Chem. Abstr. **87** (1977) 101944n
- [19] J. Sabot (Rhône-Poulenc), EP 104 967 (31.08.1982); vgl. Chem. Abstr. **101** (1984) 38654h
- [20] B. Fell, G. Papadogianakis, J. Mol. Catal. **66** 81991) 143
- [21] J. D. Unruh, J. R. Christenson, J. Mol. Catal. **14** (1982) 19
- [22] D. W. Meek in: "Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes", S. 280, Edited by L. H. Pignolet; Modern Inorganic Chemistry, Series Editor: J. P. Fackler; Jr.; Plenum Publishing Corporation, New York
- [23] W. R. Moser, Ch. J. Papile, D. A. Brannon, R. A. Duwell, S. J. Weininger, J. Mol. Catal. **41**(3) (1987) 271
- [24] T. Allman, R. G. Goel, Can. J. Chem. **60** (1982) 716
- [25] R. de Ketelaere, E. Muylle, W. Vanermen, E. Claeys, G. P. van der Kelen, Bull. Soc. Chim. Belg. **78** (1969) 219
- [26] H. Schindlbauer, Chem. Ber. **100** (1967) 3432
- [27] G. Papadogianakis, B. Fell, H. Bahrmann, Eur. Pat. Appl. EP 489 330 A1 (10.06.1992), Chem. Abstr. **117** (1992) 131385m
- [28] P. D. Barlett, G. Meguerian, J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 3710
- [29] J. A. McCleverty, G. Wilkinson, Inorg. Synth. **8** (1966) 211
- [30] P. E. Cattermole, A. G. Osborne, J. Organomet. Chem. **37** (1972) C17

**Korrespondenzanschrift:**

Prof. Dr. B. Fell  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule  
Templergraben 55  
D-52056 Aachen