

Herstellung von hydrolysestabilen Ammoniumsalzen sulfonierter Phosphite und deren Einsatz als Cokatalysatoren in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung

Bernhard Fell und Georgios Papadogianakis

Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Institut für Technische Chemie und Petrolchemie

Werner Konkol, Juergen Weber und Helmut Bahrmann

Oberhausen, Hoechst AG Werk Ruhrchemie

Eingegangen am 14. Januar bzw. 26. Juni 1992.

Hydrolytic Stable Ammonium Salts of Sulfonated Organic Phosphites and their Use as Cocatalysts in the Rhodium-catalyzed Hydroformylation of Olefins

Abstract. Ammonium salts of sulfonated organic phosphites, which are resistant to hydrolysis, have been prepared by transesterification of triphenylphosphite with mono-ammonium salt of p-hydroxyphenylsulfonic acid in yields between 66 and 76 %. A mixture containing triisooctylammonium salts of sulfonated triphenylphosphite [TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃] was submitted to a test for stability to hydrolysis. The time required for hydrolysis of 7.4 % of the TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ was 3 hours under drastic conditions. Triphenylphosphite was in the same test hydrolyzed quantitatively within three hours.

Tetradec-1-ene was hydroformylated by means of the catalytic systems consisting of rhodium-2-ethylhexanoate with either TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃, triphenylphosphite (TPPp) or triphenylphosphine

(TPP) at 125 °C, 0.6 MPa and a rhodium concentration of 50 ppm. Higher reaction selectivities for linear aldehydes were achieved with the rhodium/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ catalytic system. Reaction rates increased with the Rh/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ catalyst at lower temperature (110 °C). Using this catalyst at 110 °C, higher yields are achieved than with the Rh/TPP or Rh/TPPp catalysts.

Hex-1-ene was hydroformylated by using the catalytic systems Rh₄(CO)₁₂ with TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃, Rh₄(CO)₁₂ with TPP or Rh₄(CO)₁₂ with TPPp at 125 °C, 2,5 MPa and a rhodium concentration of 20 ppm. This confirms the above experiments which indicated that higher linear : branched aldehyde ratios were obtained with the rhodium/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ catalyst.

Einleitung

Phosphite (Phosphorigsäure-triester) sind oxidationsempfindliche und leicht hydrolysierbare Verbindungen. Diese Eigenschaften zeichnen sie als Stabilisatoren in organischen Polymeren und als Antioxidantien in Schmiermitteln aus, wo sie den Sauerstoff abfangen und dabei zu Phosphaten oxidiert werden. Ihre Wirkung als Stabilisatoren für Polyvinylchlorid beruht darauf, daß sie unter dem Einfluß von Luft, UV-Licht und/oder Wärme freigesetztes HCl zu binden vermögen [1]. Als ein weiteres Einsatzgebiet für organische Phosphite wird in der Literatur ihre Verwendung als

Cokatalysatoren bei der Hydroformylierung beschrieben. Organische Phosphite sind jedoch sehr hydrolyseempfindliche Substanzen, und Spuren an H₂O im Hydroformylierungsprozeß können im Laufe der Zeit ein eingesetztes Rh/Phosphit-Katalysatorsystem deaktivieren. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Phosphite ist stark von der Art der Esterreste abhängig [2]. Durch Zusätze von anorganischen oder organischen Basen [3–8] kann eine größere Hydrolysestabilität der Phosphite erreicht werden.

Während das HRh(CO)(PPh₃)₃-Katalysatorsystem [9–15, 37] mit überschüssigem PPh₃ bei der technischen Hydroformylierung von α -Olefinen und insbe-

14 % TPPp-MSO₃HN(i-octyl)₃. Die erhaltene TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃-Mischung wurde mittels ³¹P-NMR-, ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie sowie mittels HPLC charakterisiert.

Cyclische Phosphite [29–31], die ebenfalls von uns synthetisiert wurden, sind die o-Phenylphosphit-hexasulfonsäure-Triisooctylammoniumsalze: Ausgehend von Brenzkatechin-3,5-disulfonsäuredinatriumsalzmonohydrat (Trionmonohydrat) wurde nach Ansäuern mit 2M H₂SO₄, Versetzen mit einer Triisooctylamin/Toluol-Mischung und einer anschließenden Umesterung mit Triphenylphosphit durch Abdestillieren von Phenol o-Phenylphosphithexasulfonsäure-Triisooctylammoniumsalz mit einer Ausbeute von 66 % der Theorie, bezogen auf das abdestillierte Phenol, erhalten.

Hydrolyse von TPPp-TSO₃HN(i-octyl)₃, TPPp-DSO₃HN(i-octyl)₃, TPPp-MSO₃HN(i-octyl)₃ und Triphenylphosphit (TPPp)

Hydrolyse in Gegenwart eines Lösungsmittels

In der Literatur [1, 2, 4–6] sind Hydrolyseversuche von Phosphiten mit und ohne Zusatz von Aminen beschrieben, wobei milde Hydrolysebedingungen (25 °C, 90–100 % Luftfeuchtigkeit, äquimolare Mengen von H₂O und Phosphit) gewählt wurden. Unsere Hydrolyseversuche wurden unter härteren Bedingungen, nämlich bei 56 °C und bei 30fachem Mol-Überschuß von H₂O gegenüber dem Phosphit durchgeführt. Dabei wurde das Phosphit in Aceton gelöst und unter starkem Rühren bei 56 °C ein 30facher, molarer H₂O-Überschuß bezogen auf das Phosphit zugegeben und in stündlichem Abstand Proben genommen. Um den Verlauf der Hydrolyse der untersuchten Phosphite mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie zu verfolgen, wurden zwei Standard-Vergleichslösungen von Triphenylphosphit und Diphenylphosphit hergestellt und von beiden Lösungen ein ³¹P-NMR-Spektrum angefertigt [32]. Es wurden Faktoren ermittelt, die erlaubten, die erhaltenen Integrationssignale quantitativ der Phosphitmenge zuzuordnen.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tab. 1.

Man erkennt die relative Hydrolysestabilität des Ammoniumsalzes des sulfonierten Triphenylphosphits gegenüber dem Triphenylphosphit. TPPp ist bereits

nach drei Stunden quantitativ hydrolysiert, das TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ dagegen erst zu rund 7 %. Aus den ³¹P-NMR-Spektren war außerdem ersichtlich, daß das monosulfonierte Produkt zuerst hydrolysiert wird.

Hydroformylierung von n-Tetradec-1-en

Hydroformylierung in Acetophenon als Lösungsmittel

Eine TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃-Mischung [Zusammensetzung: 33 % TPPp-TSO₃HN(i-octyl)₃, 46 % TPPp-DSO₃HN(i-octyl)₃, 21 % TPPp-MSO₃HN(i-octyl)₃] – Rohprodukt – wurde als Cokatalysator in die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von n-Tetradec-1-en eingesetzt. Toluol erwies sich als ungeeignetes Lösungsmittel für diese Hydroformylierung. Ein geeignetes Lösungsmittel war Acetophenon. Es wurde bei einer niedrigen Rhodiumkonzentration (50 ppm) und einem niedrigen CO/H₂-Druck (6 bar) hydroformyliert, damit hohe n/i-Verhältnisse im erhaltenen Aldehydgemisch erzielt werden konnten. Das P/Rh-Verhältnis wurde variiert, während die anderen Reaktionsbedingungen konstant blieben. Um einen direkten Vergleich zwischen TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃, Triphenylphosphit (TPPp) und Triphenylphosphin (TPP) zu erhalten, wurde n-Tetradec-1-en mit Rhodium-2-ethylhexanoat und TPPp bzw. TPP unter gleichen Bedingungen hydroformyliert [33]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Bei allen Hydroformylierungsversuchen mit diesen Katalysatoren wurden als Produkte nur Aldehyde erhalten (keine Alkohol- oder Dickölbildung). Untersuchungen zur Adduktbildung von Phosphiten mit Aldehyden, wie Ramirez [32] beschreibt, wurden nicht durchgeführt.

Hydroformylierung in Aceton als Lösungsmittel

In der Literatur [7, 16] wird den Rh/Phosphit-Katalysatorsystemen bei niedrigen Hydroformylierungstemperaturen eine größere Aktivität im Vergleich zu Rh/Phosphin-System zugeschrieben. Um die Aktivität des Rh/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃-Katalysatorsystems bei niedrigeren Hydroformylierungstemperaturen im Vergleich zu Rh/TPP- bzw. Rh/TPPp-Katalysatorsystemen zu ermitteln, wurde n-Tetradec-1-en mit Rhodium-2-ethylhexanoat TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃, TPP

Tabelle 1 Hydrolyse von TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ und TPPp in Aceton bei 56 °C und einem 30fachen Mol-Überschuß an H₂O

Stunden	1	2	3	4	5	24
Hydrolyseprodukte von TPPp-SO ₃ HN(i-octyl) ₃ in %	2,5	6,5	7,4	15,7	19,1	100
Hydrolyseprodukte von TPPp in %	19,8	97,0	100			

Tabelle 2 Hydroformylierung von n-Tetradec-1-en mit Rhodium-2-ethylhexanoat und TPP*p*-SO₃HN(i-octyl)₃, TPP*p* sowie TPP als Cokatalysatoren in Acetophenon bei 6 bar und einer Rhodiumkonzentration von 50 ppm

Vers Nr.	Ligand	P/Rh-Verhältnis	Ausbeute (Aldehyd) (%) ^{a)}	al-1	al-2	Selektivität [%]		al-5	al-6/7	n/i-Verhältnis
1/1	TPP <i>p</i> -SO ₃ HN	10	34	79,6	19,7	0,7	—	—	—	80/20
1/2	(i-octyl) ₃	20	34	82,2	17,5	0,2	—	—	—	82/18
1/3	„	40	30	84,8	15,2	—	—	—	—	85/15
1/4	„	80	9	85,9	14,0	—	—	—	—	86/14
1/5	„	100	7	88,1	11,8	—	—	—	—	88/12
1/6	TPP <i>p</i> -SO ₃ HN	10	51	73,8	22,1	2,6	1,0	0,4	0,2	74/26
1/7	(i-octyl) ₃	20	48	77,2	20,5	1,7	0,4	0,2	—	77/23
1/8	mit	40	50	83,3	16,1	0,4	0,2	—	—	83/17
1/9	TiOA-Zusatz	80	22	83,4	16,6	—	—	—	—	83/17
1/10	„	100	17	87,4	12,6	—	—	—	—	87/13
1/11	TPP <i>p</i>	10	23	66,4	27,6	3,7	1,5	0,5	0,3	66/34
1/12	„	20	35	78,8	20,4	0,7	0,1	—	—	79/21
1/13	„	40	47	79,7	19,5	0,6	0,1	—	—	80/20
1/14	„	80	46	80,1	19,3	0,4	0,1	—	—	80/20
1/15	„	100	32	82,2	17,6	0,1	0,1	—	—	82/18
1/16	TPP	10	41	66,5	29,2	2,9	0,9	0,3	0,1	67/33
1/17	„	20	43	71,0	26,7	1,7	0,5	—	0,1	71/29
1/18	„	40	49	73,1	24,8	1,4	0,4	—	0,1	73/27
1/19	„	80	47	76,5	22,4	0,8	0,1	—	0,09	77/23
1/20	„	100	44	77,9	21,5	0,4	—	0,1	—	78/22

Konstante Reaktionsbedingungen: 125 °C, 6 bar, 3 Stdn., CO/H₂ = 1/1; Ansatz: 20,0 g (98 mmol) n-Tetradec-1-en; 190,47 mg einer 1,05%igen Rhodium-2-ethylhexanoat-Lösung (Lösungsmittel Xylol), d. h. 2 mg (0,019 mmol) Rh; Rhodiumkonzentration in der Lösung: 50 ppm; Versuche 1/11–1/15: Lösungsmittel Toluol; Versuche 1/1–1/5: pH-Wert bei 4,2–4,7; Versuche 1/6–1/10: pH-Wert von 6,0 durch Zugabe von 0,1–0,2 g TiOA; ^{a)} Ausbeute an Aldehyd bezogen auf eingesetztes Olefin; al-1: n-Pentadecanal; al-2: 2-Methyltetradecanal; al-3: 2-Ethyltridecanal; al-4: 2-Propyldodecanal; al-5: 2-Butylhendecanal; al-6: 2-Amyldecanal; al-7: 2-Hexylnonanal

Tabelle 3 Hydroformylierung von n-Tetradec-1-en mit Rhodium-2-ethylhexanoat und TPP*p*-SO₃HN(i-octyl)₃, TPP sowie TPP*p* als Cokatalysatoren in Aceton bei 110 °C, 50 bar und einer Rhodiumkonzentration von 20 ppm

Vers Nr.	Ligand	P/Rh-Verhältnis	Ausbeute (Aldehyd) (%) ^{a)}	al-1	al-2	Selektivität [%]		al-5/6	n/i-Verhältnis
2/1	TPP <i>p</i> -SO ₃ HN	40	90	67,7	29,4	2,1	0,49	0,15	68/32
2/2	(i-octyl) ₃	80	88	70,8	28,1	0,8	0,1	—	71/29
2/3	TPP	40	69	72,6	27,1	0,12	—	0,09	73/27
2/4	„	80	63	72,6	27,1	0,1	—	0,1	73/27
2/5	TPP <i>p</i>	40	81	71,2	27,8	0,6	0,04	0,2	71/29
2/6	„	80	77	72,7	26,9	0,2	0,1	—	73/27

Konstante Reaktionsbedingungen: 110 °C, 50 bar, 3 Stdn., CO/H₂ = 1/1; Ansatz: 20,0 g (98 mmol) n-Tetradec-1-en; 95 mg einer 1,05%igen Rhodium-2-ethylhexanoat-Lösung (Lösungsmittel Xylol), d. h. 1 mg (0,0097 mmol) Rh; Rhodiumkonzentration in der Lösung: 20 ppm; Versuche 2/1–2/2: pH-Wert bei 4,3–4,7; ^{a)} Ausbeute an Aldehyd bezogen auf eingesetztes Olefin

Tabelle 4 Hydroformylierung von n-Tetradec-1-en mit Rhodium-2-ethylhexanoat und TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ sowie TPP als Cokatalysatoren in Aceton bei 125 °C, 50 bar und einer Rhodiumkonzentration von 20 ppm

Vers Nr.	Ligand	P/Rh-Verhältnis	Ausbeute (Aldehyd) (%) ^{a)}	Selektivität [%]					n/i-Verhältnis
				al-1	al-2	al-3	al-4	al-5	
3/1	TPPp-SO ₃ HN	40	71	73,9	25,3	0,6	0,14		74/26
3/2	(i-octyl) ₃	80	70	74,7	24,6	0,45	0,12		75/25
3/3	TPP	40	81	72,1	27,2	0,43	0,14		72/28
3/4	„	80	83	72,4	27,1	0,31	0,13		72/28

Konstante Reaktionsbedingungen: 125 °C, 50 bar, 3 Std., CO/H₂ = 1/1; Ansatz: 20,0 g (98 mmol) n-Tetradec-1-en; 95 mg einer 1,05%igen Rhodium-2-ethylhexanoat-Lösung (Lösungsmittel Xylol), d. h. 1 mg (0,0097 mmol) Rh; Rhodiumkonzentration in der Lösung: 20 ppm; Versuche 3/1–3/2: Aceton wurde nur über CaCl₂ vorgetrocknet; pH-Wert bei 4,2–4,7; ^{a)} Ausbeute an Aldehyd bezogen auf eingesetztes Olefin

Tabelle 5 Hydroformylierung von n-Hex-1-en mit Rh₄(CO)₁₂ und TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃, TPP bzw. TPPp als Cokatalysatoren bei 125 °C, 25 bar und einer Rhodiumkonzentration von 20 ppm

Vers Nr.	Ligand	P/Rh-Verhältnis	Ausbeute (Aldehyd) (%) ^{a)}	Selektivität [%]			n/i-Verhältnis
				n-Heptanal	2-Methylhexanal	2-Ethylpentanal	
4/1	TPPp-SO ₃ HN	10	89	60,0	32,3	7,5	60/40
4/2	(i-octyl) ₃	40	88	75,5	23,0	1,4	76/24
4/3	„	80	90	78,6	20,6	0,7	79/21
4/4	„	100	82	79,9	19,6	0,4	80/20
4/5	TPP	10	89	67,5	29,5	2,9	68/32
4/6	„	40	86	72,3	27,1	0,6	72/28
4/7	„	100	86	74,6	25,3	0,1	75/25
4/8	TPPp	10	65	45,5	41,3	13,2	45/55
4/9	„	40	92	67,6	27,9	4,4	68/32
4/10	„	100	87	74,4	23,7	1,9	74/26

Konstante Reaktionsbedingungen: 125 °C, 25 bar, 3 Std., CO/H₂ = 1/1; Ansatz: 16,66 g (194,0 mmol) n-Hex-1-en; 1,8 ml einer Rh₄(CO)₁₂-Lösung (300 mg Rh₄(CO)₁₂ in 300 ml Toluol) d. h. 1 mg (0,0097 mmol) Rh; Rhodiumkonzentration in der Lösung: 20 ppm; Versuche 4/1–4/4: in Acetophenon, pH-Wert bei 4,3–4,7; Versuche 4/5–4/10: in Toluol; ^{a)} Ausbeute an Aldehyd bezogen auf eingesetztes Olefin

sowie TPPp bei 110 °C, 50 bar und einer Rhodiumkonzentration von 20 ppm in dem preiswerten Lösungsmittel Aceton hydroformyliert. Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche. Um den direkten Vergleich zwischen TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ und TPP bei niedrigeren und höheren Temperaturen zu erhalten, wurde n-Tetradec-1-en mit Rhodium-2-ethylhexanoat und TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ bzw. TPP weiterhin bei 125 °C, 50 bar und einer Rhodiumkonzentration von 20 ppm in Aceton hydroformyliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Hydroformylierung von n-Hex-1-en

Für einen weiteren Vergleich zwischen den Liganden TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ und TPP bzw. TPPp wurde nun n-Hex-1-en mit Rh₄(CO)₁₂ und einer TPPp-SO₃

HN(i-octyl)₃ Mischung [Zusammensetzung: 33 % TPPp-TSO₃HN(i-octyl)₃, 46 % TPPp-DSO₃HN(i-octyl)₃, 21 % TPPp-MSO₃HN(i-octyl)₃] – Rohprodukt –, TPP bzw. TPPp als Cokatalysatoren bei 125 °C, 25 bar und einer Rhodiumkonzentration von 20 ppm hydroformyliert. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefaßt. Auch hier wurden wie bei allen Hydroformylierungsversuchen mit n-Hex-1-en nur Aldehyde erhalten (keine Alkohol- bzw. Dickölbildung).

Diskussion der Ergebnisse

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von n-Tetradec-1-en unter Einsatz von TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃ Cokatalysatoren bei 125 °C, 6 bar und einer Rhodiumkonzentration von 50 ppm zeigte, daß dieses

System schon bei niedrigeren P/Rh-Verhältnisse selektiver für die Bildung der linearen Aldehyde als das TPP- oder das TPPp-System ist und bis zu 13–14 Prozentpunkte höhere n/i-Verhältnisse als TPP bzw. TPPp liefert. Dennis, Harrison und Wyber [16] haben niedrige P/Rh-Verhältnisse als vorteilhaft beim Einsatz von einfachen Phosphiten als Cokatalysatoren bei der Hydroformylierung gefunden; dies wird durch unsere Versuche mit den Ammoniumsalzen sulfonierter Triphenylphosphite bestätigt und ergänzt. Die Werte der Tabelle 2 zeigen weiterhin, daß das Rh/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃-Katalysatorsystem bei einem pH-Wert von 6,0 (pH-Einstellung durch Triisooctylamin) seine größte Aktivität entfaltet und dadurch höhere Ausbeuten aber gleichzeitig auch höhere Selektivitäten an linearen Aldehyden als das Rh/TPP- bzw. das Rh/TPPp-Katalysatorsystem liefert.

Bei niedrigeren Hydroformylierungstemperaturen wird eine höhere Aktivität der Rh/Phosphit-Katalysatorsysteme im Vergleich zu Rh/Phosphin-Systemen in der Literatur [7, 16] angegeben. Die Werte der Tabelle 3 zeigen, daß bei 110 °C das Rh/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃-Katalysatorsystem viel aktiver als das Rh/TPP- oder das Rh/TPPp-Katalysatorsystem ist und dadurch höhere Ausbeuten an Aldehyden als diese Systeme liefert. Bei der höheren Temperatur von 125 °C verliert das Rh/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃-Katalysatorsystem zwar an Aktivität, bleibt aber selektiver im Vergleich zum Rh/TPP-Katalysator.

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung des n-Hex-1-en mit TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃, TPP bzw. TPPp als Cokatalysatoren bei 125 °C führte zu ähnlichen Ergebnissen wie die Tetradecenreaktion: Das Rh/TPPp-SO₃HN(i-octyl)₃-Katalysatorsystem ist selektiver für die Bildung linearer Aldehyde als das Rh/TPP- bzw. Rh/TPPp-System. Diese Versuche zeigen weiterhin, daß unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen alle drei Katalysatorsysteme ungefähr gleiche Aktivität besitzen, was an den erhaltenen Ausbeuten an Aldehyden zu erkennen ist.

Beschreibung der Versuche

Die Ausgangsmaterialien standen entweder als kommerzielle Produkte (4-Hydroxybenzolsulfonsäure, Brenzkatechin-3,5-disulfonsäuredinatriumsalzmonohydrat, Triphenylphosphit, Diphenylphosphit, Triphenylphosphin) zur Verfügung, oder wurden von der Hoechst AG Werk Ruhrchemie überlassen (Rhodium-2-ethylhexanoat-Lösung, Triisooctylamin). Tetrarhodiumdodecacarbonyl wurde nach bekannten Verfahren hergestellt [35, 36].

Synthese von TPPp-TSO₃HN(i-octyl)₃, TPPp-DSO₃HN(i-octyl)₃ und TPPp-MSO₃HN(i-octyl)₃

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgerüsteten 21-Dreihalskolben, der vorher ausgeheizt und mit Argon gefüllt worden war, wurden

160,7 g einer 65 %-igen wäßrigen 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Lösung (das entspricht 104,5 g (0,6 mol) 4-Hydroxybenzolsulfonsäure) und 150 ml dest. Wasser vorgelegt. Durch den Tropftrichter wurde eine Mischung von 211,8 g (0,6 mol) Triisooctylamin (TiOA) in 500 ml Toluol der Lösung zugetropft und 3 Stunden lang gerührt. Die farblose wäßrige Schicht (untere Schicht) wurde abgetrennt und verworfen. Die orange gefärbte TiOA / Toluol-Schicht wurde zuerst mit wasserfreiem Na₂SO₄ über Nacht getrocknet. Das Na₂SO₄ wurde danach abfiltriert und noch 12 Stunden lang am Wasserabscheider erhitzt. Es schied sich 8,5 g H₂O ab.

Eine Lösung von 62,5 (0,2 mol) Triphenylphosphit und 5 g (0,01 mol) TiOA in 150 ml abs. Toluol wurde innerhalb einer Stunde zu der Mischung zugetropft. Die Ölbadtemperatur betrug 140 °C. Danach wurde der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt. Das Toluol wurde als erstes bei 110 °C abdestilliert. Anschließend wurden 29 g Phenol bei 78 °C/17 Torr innerhalb von 16 Stunden abdestilliert. Dann wurden weitere 14,2 g Phenol bei 30 °C/1 Torr innerhalb von 8 Stunden abdestilliert. Schließlich wurde bei 65 °C/0,01 Torr nicht umgesetztes Triphenylphosphit abdestilliert. Es blieb eine gelbe zähflüssige Substanz zurück, die mittels ³¹P-NMR-, ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie sowie HPLC charakterisiert wurde.

³¹P-NMR (81,01 MHz, CDCl₃ als Lösungsmittel, 85 Gew.-%ige Phosphorsäure als externer Standard): δ [TPPp-TSO₃HN(i-octyl)₃] = +127,5 ppm; δ [TPPp-DSO₃HN(i-octyl)₃] = +128,0 ppm; δ [TPPp-MSO₃HN(i-octyl)₃] = +128,4 ppm; δ(Triphenylphosphit) = +128,8 ppm (in Spuren). Bei δ = -10,8 ppm, δ = -11,0 ppm und δ = 11,4 ppm sind noch sehr kleine Signale zu erkennen, die von Verunreinigungen durch Triphenylphosphat-p-sulfonsäure-Triisooctylammoniumsalze herrühren.

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7,85 ppm (d, HNR₃, 6H); 7,3–7,05 ppm (m, C₆H₄, C₆H₅, 39H); 3,01 ppm (m, N-CHR₂, 6H); 1,83–0,7 ppm (m, -CH₂-, -CH₃, 96H). IR-Spektrum (KBr-Preßling): 2960–2840 cm⁻¹ ν-CH; 1590–1485 cm⁻¹ ν-C=C; 1465 cm⁻¹ δ-CH₃, δ-CH₂-; 1240–1160 cm⁻¹ ν_{as}-SO₃; 1030 cm⁻¹ ν_{sym}-SO₃. HPLC-Analyse (RP8-Säule, Lösungsmittelverhältnis: Methanol/H₂O = 90/10, Flußgeschwindigkeit: 2,5 ml/min): RT = 2,22 und 2,55 min; bei RT = 4,78 min sind Spuren von Triphenylphosphit zu erkennen (RT = Retentionszeit). Ausbeute: 245,6 g = 76 % der Theorie (bzw. auf das abdestillierte Phenol).

Synthese von o-Phenylenphosphithexasulfonsäure-Triisooctylammoniumsalz

In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler ausgestatteten 41 Dreihalskolben wurden 332,2 g (1,0 mol) Brenzkatechin-3,5-disulfonsäuredinatriumsalzmonohydrat (Tironmonohydrat) in 600 ml dest. Wasser vorgelegt. Durch den Tropftrichter wurden 450 ml 2M H₂SO₄ zugetropft und 2 Stunden lang unter Kühlung intensiv gerührt. Zu dieser Lösung wurde eine Mischung aus 707,3 g (2 mol) Triisooctylamin (TiOA) in 900 ml Toluol unter Kühlung zugetropft und anschließend über Nacht gerührt. Die untere wäßrige Schicht wurde abgetrennt und verworfen. Die Tiron-/Triisooctylamin-/Toluolschicht wurde dann über Na₂SO₄ vortrocknet, mit abs. Toluol versetzt und über Nacht am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Es wurden 14 g H₂O abgeschieden. Eine Lösung von 206,8 g (0,666 mol) Tri-

phenylphosphit und 10 g (0,028 mol) TiOA in 600 ml abs. Toluol wurde innerhalb von 3 Stunden zu der Mischung zutropft. Die Ölbadtemperatur betrug 150 °C. Nachdem die Triphenylphosphitlösung zutropft war, wurde weiterhin eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Danach wurde der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt. Zuerst wurde Toluol, dann 124 g Phenol innerhalb von 70 Stunden bei 30 °C/1 Torr aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Es konnte kein überschüssiges Triphenylphosphit abdestilliert werden. Es blieb eine gelbe, sehr zähflüssige Substanz zurück, die mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

^{31}P -NMR-Spektrum (81,01 MHz, CDCl_3 , 85 Gew.-%ige Phosphorsäure externer Standard): δ (o-Phenylenphosphit-hexasulfonsäure-Triisooctylammoniumsalz) = +130,6 ppm; δ (Triphenylphosphit) = +128,9 ppm (in Spuren). Bei δ = +77,5 ppm; δ = +55,0 ppm und δ = +12,9 ppm sind noch kleine Signale zu erkennen, die durch Verunreinigungen zustande kommen.

Ausbeute: 672 g = 66 % der Theorie (bez. auf das abdestillierte Phenol).

Herstellung von Standard-Vergleichslösungen

Standardlösung 1: 2,48 g (8 mmol) Triphenylphosphit und 0,46 g (2 mmol) Diphenylphosphit wurden in 5 g Aceton gelöst. Das ^{31}P -NMR-Spektrum [81,01 MHz, d^6 -Aceton] dieser Mischung zeigt zwei Signale, eines bei δ = +130,3 ppm, das dem Triphenylphosphit zuzuordnen ist, und eines bei δ = +2,26 ppm, das dem Diphenylphosphit zuzuordnen ist. Die Integration des Signals bei δ = +130,3 ppm beträgt 8,0 cm und die des Signals bei δ = +2,26 ppm 2,0 cm. Die erhaltenen Integrationen entsprechen also exakt einer 80/20-Mischung von Triphenylphosphit/Diphenylphosphit.

Standardlösung 2: 0,31 g (1 mmol) Triphenylphosphit und 2,10 g (9 mmol) Diphenylphosphit wurden in 5 g Aceton gelöst. Von dieser Mischung wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum [81,0 MHz, d^6 -Aceton] angefertigt. Die Integration des Signals bei δ = +130,3 ppm beträgt 0,9 cm und bei δ = +2,2 ppm 9,1 cm. Das Signal bei δ = +130,3 ppm muß also mit einem Faktor von 1,11 multipliziert werden, damit die erhaltene Integration mit der vorliegenden 10/90-Mischung von Triphenylphosphit/Diphenylphosphit übereinstimmt.

Hydrolyseversuche von $\text{TPPp-SO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$ in Gegenwart eines Lösungsmittels

5,0 g (3,10 mmol) $\text{TPPp-SO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$ -Mischung wurden in 10 g Aceton (über CaCl_2 getrocknet) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,67 g (93,08 mmol) dest. H_2O zugegeben, so daß ein 30-facher Mol-Überschuß an H_2O entstand. Diese Mischung wurde unter Rückfluß (56 °C) und starkem Rühren erhitzt. Jede Stunde wurde eine Probe abgenommen und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Hydrolyseversuche von TPPp in Gegenwart eines Lösungsmittels

0,96 g (3,10 mmol) Triphenylphosphit wurden in 10 ml Aceton (über CaCl_2 getrocknet) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,67 g (93,08 mmol) dest. H_2O zugegeben, so daß ein 30-facher Mol-Überschuß an H_2O entstand. Diese Mischung wurde unter Rückfluß (56 °C) und starkem Rühren erhitzt. Jede Stunde wurde eine Probe abgenommen und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Hydrolyse ohne Lösungsmittel

(a) $\text{TPPp-SO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$

10 g (6,2 mmol) einer $\text{TPPp-SO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$ -Mischung [Zusammensetzung: 33 % $\text{TPPp-TSO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$, 46 % $\text{TPPp-DSO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$, 21 % $\text{TPPp-MSO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$] wurden in einem Becherglas mit 20 g (1,1 mol) dest. H_2O etwa eine halbe Stunde bei 25 °C gerührt. Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, wurde $\text{TPPp-SO}_3\text{HN}(\text{i-octyl})_3$ innerhalb 18 Stunden nur zu 6,3 % hydrolysiert.

(b) TPPp

10 g (32,2 mmol) Triphenylphosphit wurden in einem Becherglas mit 20 g (1,1 mol) dest. H_2O etwa eine halbe Stunde bei 25 °C gerührt. Wie das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, wurde das TPPp nach 18 Stunden quantitativ hydrolysiert.

Arbusov und Imaev [2] haben TPPp mit einer äquimolaren Menge an H_2O bei 25 °C umgesetzt. Nach 6 Stunden Hydrolyse war das TPPp vollständig hydrolysiert.

Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Spektren. NMR: Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem FT-Gerät Bruker Pulse NMR Spectrometer CXP 200 [^1H -Entkopplung, Standard 85 % $-\text{H}_3\text{PO}_4$ (extern)] aufgenommen. Als Lösungsmittel diente CDCl_3 und bei den Hydrolyseversuchen d^6 -Aceton. Die Meßfrequenz betrug 80,96 MHz. Das ^1H -NMR-Spektrum wurde mit einem 90 MHz-Gerät EM 390 CW der Firma Varian aufgenommen. Als innerer Standard diente TMS.

IR: Das IR-Spektrum wurde mit einem Gerät PE 782 mit Datenstation PE 3600 von Perkin Elmer im Meßbereich von 400 – 4000 cm^{-1} und in einer Registrierzeit von 5 min aufgenommen.

HPLC-Analyse: Gerät: Spectra Physics SP 8100 Liquid Chromatograph mit automatischem Probeaufgabesystem: Analytische Trennsäule: RP8/10 μ , Länge: 25 cm, Innendurchmesser: 4 mm; Detektor: SP 8440 UV/Vis Detector. Es wurde bei einer Wellenlänge von 254 nm gemessen: Ofentemperatur: 25 °C; Lösungsmittelverhältnis: Methanol/ H_2O = 90/10. Es wurde ohne Zeitgradient gearbeitet.

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-Tetradec-1-en oder 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-2-Ethylhexanoat oder $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, eingewogen. Der Inhalt des Autoklavs wurde bei Reaktionstemperatur durch Aufpressen von Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) auf den gewünschten Reaktionsdruck gebracht und der Rührer ange stellt. Der Autoklav war mit einem Drucksensor ausgerüstet, der es gestattet, die Druckabnahme während der Reaktion kontinuierlich zu verfolgen und mittels eines Schrei-

bers aufzuzeichnen. Nach beendeter Reaktion (3 Stunden) wurde auf etwa 25 °C abgekühlt, das überschüssige Gas entspannt, der Reaktorinhalt ausgetragen und gaschromatographisch analysiert.

Gaschromatographische Untersuchungen

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, Verdampfer-temperatur: 250 °C, Trägergas: N₂, Trägergasdruck: 1,5 bar, Detektor: FID, Integrator: HP 3359 LAS; Die Identität der analysierten Substanzen wurde mit Hilfe authentischer Reinsubstanzen anhand ihrer Retentionszeiten sowie durch GC/MS-Untersuchungen abgesichert. Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte nach der Methode des inneren Standards. Als innerer Standard diente bei den n-Tetradec-1-en-Versuchen Octylbenzol und bei den n-Hex-1-en-Versuchen Tridecan.

Literatur

- [1] C. Neri, N. Nodari, E. Bersanetti, G. Sandre (Enichem Sintesi S.p.A.), Eur. Pat. Appl., EP 0278 578, (17.08.1988); Chem. Abstr. **109** (1988) 171691z
- [2] A.E. Arbusov, M.G. Imaev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **112** (1957) 856; Chem. Abstr. **51** (1957) 13741g
- [3] M.G. Imaev, Zh. Obshch. Khim. **31** (1961) 1762
- [4] M.H. Fisch, G.A. Seubert (Argus Chemical Corp.), Eur. Pat. Appl., EP 167 969 (15.01.1986); Chem. Abstr. **104** (1986) 169576u
- [5] M.H. Fisch, J. Blum (Argus Chemical Corp.), Eur. Pat. Appl., EP 143 464 (05.06.1985); Chem. Abstr. **103** (1985) 124493c
- [6] Adeka Argus Chemical Co. Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 81 113 790 (07.09.1981); Chem. Abstr. **96** (1981) 143952e
- [7] A.J. Dennis, G.E. Harrison, J.P. Wyber [Davy McKee (London) Ltd.], Eur. Pat. Appl., EP 0 149 894 (31.7.1985); Chem. Abstr. **104** (1986) 226670w
- [8] Y. Matsui, H. Taniguchi, K. Terada, T. Anezaki, M. Iriuchijima, Bull. Jap. Petrol. Inst. **19** No. 1 (1977) 562
- [9] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 2660
- [10] B. Fell, G. Papadogianakis, J. Mol. Catal. **66** (1991) 143; Chem. Abstr. **115** (1991) 135470s
- [11] G. Wilkinson, Bull. Chim. Soc. Fr. **1968**, 5055
- [12] G. Yagupsky, C.K. Brown, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1969**, 1244
- [13] C.K. Brown, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1970**, 2753
- [14] G. Wilkinson (Johnson, Matthey and Co. Ltd.), Ger. Offen. DE 2 064 471 (8.7.1971); Chem. Abstr. **75** (1971) 109848g
- [15] R.L. Pruett (Exxon Chemical Comp.), J. Chem. Educ. **63** (1986) 196
- [16] A.J. Dennis, G.E. Harrison, J.P. Wyber [Davy McKee (London) Ltd.], Eur. Pat. Appl. EP 096 987 (28.12.1983); Chem. Abstr. **100** (1984) 191376t
- [17] E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Bryant, R. Murray, J.M. Maher, (Union Carbide Corp.), U.S. US 4 717 775 (5.1.1988); Chem. Abstr. **109** (1988) 233177x
- [18] E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Bryant, R. Murray, J.M. Maher, (Union Carbide Corp.), PCT Int. Appl., WO 85/3702 A1 (29.08.1985); Chem. Abstr. **105** (1985) 81142j
- [19] A.J. Dennis, G.E. Harrison, J.P. Wyber [Davy McKee (London) Ltd.], Eur. Pat. Appl., EP 96 988 (28.12.1983); Chem. Abstr. **100** (1984) 174267r
- [20] J. Andrade, G. Prescher, M. Samson (Degussa AG), Ger. Offen., D 3 403 427 A1 (01.08.1985); Chem. Abstr. **104** (1986) 88120p
- [21] J. Haggin, Chem. & Eng. **10** (1988) 27
- [22] C.C. Cumbo (du Pont de Nemours, E.I., and Co.), Eur. Pat. Appl., EP 3753 (29.01.1979); Chem. Abstr. **92** (1980) 75859v
- [23] P.W.N.M. Van Leeuwen, C.F. Roobeek, (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), Eur. Pat. Appl., EP 54 986 A1 (30.6.1982); Chem. Abstr. **97** (1982) 144366z
- [24] P.W.N.M. Van Leeuwen, C.F. Roobeek, J. Organomet. Chem. **258** (3) (1983) 343; Chem. Abstr. **100** (1984) 155971z
- [25] P.W.N.M. Van Leeuwen, C.F. Roobeek, (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), Brit. UK. Pat. Appl., GB 2 068 377 A, (12.08.1981); Chem. Abstr. **96** (1982) 217237z
- [26] V.P. Kurkov (Chevron Research Co.), U.S. US 4 344 896 A, (17.08.1982); Chem. Abstr. **97** (1982) 181731k
- [27] J.P. Friedrich, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **17** (3) (1978) 205; Chem. Abstr. **89** (1978) 108029t
- [28] E. Billig, E.N. Billig, D.R. Bryant (Union Carbide Corp.), Eur. Pat. Appl., EP 0 285 136 (5.10.1988); Chem. Abstr. **110** (1989) 75802m
- [29] L. Anschütz, W. Broeker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61** (1928) 1264
- [30] L. Anschütz, W. Broeker, R. Neher, A. Ohnheiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **76** (1943) 218
- [31] J. Gloede, H. Gross, Phosphorus and Sulfur **7** (1979) 57
- [32] H. Bahrmann, B. Fell, G. Papadogianakis, Ger. Offen. DE 3 942 787 A1 (27.06.1991); Chem. Abstr. **115** (1991) 183583c
- [33] H. Bahrmann, B. Fell, G. Papadogianakis, Ger. Offen. DE 3 942 954 A1 (27.06.1991); Chem. Abstr. **115** (1991) 255627v
- [34] F. Ramirez, Pure & Appl. Chem. **9** (1964) 337
- [35] J.A. McCleverty, G. Wilkinson, Inorg. Synth. **8** (1966) 211
- [36] P.E. Cattermole, A.G. Osborne, J. Organomet. Chem. **37** (1972) C17
- [37] G. Papadogianakis, B. Fell, H. Bahrmann, Eur. Pat. Appl. EP 0 489 330 A1 (10.6.1992); Chem. Abstr. **117** (1992) 131385 m

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. B. Fell
 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
 Institut für Technische Chemie und Petrochemie
 Worringer Weg 1
 W-5100 Aachen, Bundesrepublik Deutschland