

Verlustfreie Katalysatorrezirkulation durch ein neuartiges Verfahrensprinzip bei der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine

Zhigao Xia und Bernhard Fell

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

Eingegangen am 3. Juli bzw. 23. Oktober 1996

Free-of-loss Catalyst Recycling in the Hydroformylation of Higher Molecular Olefins by a Novel Process Technology

Abstract. In this paper a novel homogenous-heterogeneous procedure for the hydroformylation reaction of higher molecular olefins is presented, at which the reaction itself is homogeneously catalyzed and only after the reaction the catalyst complex is heterogenized only for separation. This procedure is achieved by using the lithium salt of triphenylphosphine monosulfonic acid (Li-TPPMS) as complex ligand for the hydroformylation catalyst and methanol as solubilizer. Li-

TPPMS and its complexes with metal carbonyls are highly soluble in water and methanol, but completely insoluble in almost all other organic solvents. After the reaction the methanol is distilled off. The catalyst system becomes insoluble and can be separated from the reaction product by filtration or by extraction with water. The aqueous catalyst solution is evaporated to dryness and the catalyst system dissolved in methanol for a new reaction.

In einer vorausgegangenen Mitteilung [1] berichteten wir über ein neues Verfahren für den Katalysatorkreislauf bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung höhermolekularer Olefine. Bei diesem Verfahren wird das Olefin wie üblich homogen katalysiert hydroformyliert und erst nach der Reaktion das Katalysatorsystem zur Abtrennung und Rezirkulation in den Prozeß heterogenisiert. Erreicht wurde diese Verfahrensweise durch Verwendung eines sowohl wasser- als auch methanollöslichen, im Reaktionsgemisch aber völlig unlöslichen Rhodiumcarbonyl/Phenyl-sulfonatoalkyl-phosphan-Katalysator-Komplexes. Die Hydroformylierung des Olefins erfolgt mit diesem Rhodiumcarbonylkomplex unter der lösungsvermittelnden Wirkung von Methanol als homogenkatalysierte Reaktion. Das Methanol wird nach der Reaktion abdestilliert und der im Reaktionsprodukt unlösliche Katalysator-Komplex durch Filtrieren, Zentrifugieren oder durch Aufnahme in Wasser abgetrennt. Nach dem Abdampfen des Wassers wird der Katalysator wieder in Methanol aufgenommen und erneut in die Reaktion eingesetzt. In der Zwischenzeit wurde eine Patentanmeldung bekannt, in der ein ähnli-

ches, jedoch durch die Verwendung von Lösungsvermittlern wie *N*-Methylpyrrolidon oder Alkanolethoxylaten erheblich aufwendigeres Verfahrensprinzip bei der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine beschrieben wird [2].

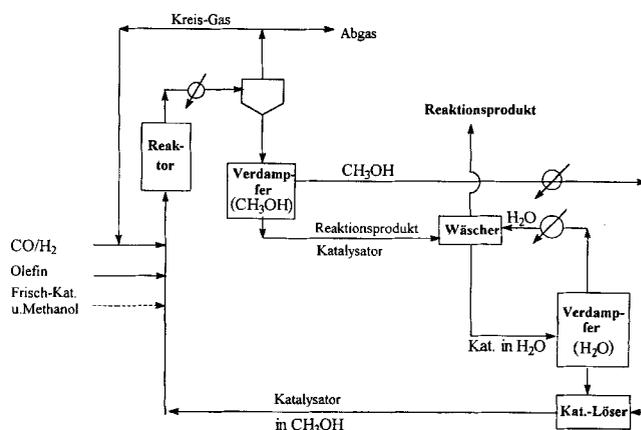


Abb 1 Schematische Darstellung des "homogen-heterogen"-Verfahrens der Hydroformylierung höhermolekularer Olefine

Wir fanden nun im Lithiumsalz der Triphenylphosphanmonosulfonsäure, Diphenyl-*m*-lithiumsulfonylphenyl-phosphan ($(C_6H_5)_2P-m-C_6H_4-SO_3Li$ (Li-TPPMS), einen fast idealen Komplexliganden für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung höhermolekularer Olefine nach dem neuen Verfahrensprinzip: Li-TPPMS ist nämlich in Wasser zu ~ 135 g/100 g H_2O und in Methanol zu ~ 145 g/100 g CH_3OH löslich. In Lösungsmitteln, die keinen aktiven Wasserstoff enthalten, wie z.B. Aceton, Ether u.ä. ist Li-TPPMS dagegen praktisch unlöslich ($< 0.005\%$). Das gilt natürlich noch mehr für aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder auch für die Hydroformylierungsprodukte der höhermolekularen Olefine. Li-TPPMS ist einfach und billig herzustellen, außerdem – verglichen mit den Phenyl-sulfonylalkyl-phosphanen – relativ oxidationsstabil [3].

Am Beispiel der Hydroformylierung von *n*-Tetradec-1-en wurden die Wirksamkeit und das Verhalten des Rhodiumcarbonyl/Li-TPPMS-Katalysatorsystems bei der Reaktion und bei seiner Abtrennung und Rückführung untersucht.

Hydroformylierung von *n*-Tetradec-1-en mit einem Rhodiumcarbonyl/Li-TPPMS-Komplex als Katalysator und Methanol als Lösungsvermittler

In ersten Versuchen wurde die Methanolvolumen ermittelt, die für eine durch das Rhodiumcarbonyl/Li-

TPPMS-System homogen katalysierte Hydroformylierung von *n*-Tetradec-1-en mindestens notwendig ist. In der Tabelle 1 sind einige typische Ergebnisse solcher Versuche zusammengestellt.

Man erkennt, daß unter den für eine rhodiumkatalysierte Reaktion üblichen Reaktionsbedingungen von 120 °C und 80 bar Wasserdampfdruck zu 100 g des Olefins ca. 80 g Methanol gegeben werden müssen, um einen schnellen und vollständigen Umsatz in homogen katalysierter Reaktion zu erzielen (Vers. 1/2 und 1/3). Die Rhodiumkonzentration betrug 0.5–0.1 mol-%, das P/Rh-Verhältnis 45, die Konzentration an Li-TPPMS war also relativ hoch (ca. 2%). In Gegenwart von Methanol bei der Hydroformylierung können die gebildeten Aldehyde zu Acetalen weiterreagieren. Diese Acetalbildung ist stark abhängig vom pH-Wert in der methanolischen Katalysatorlösung. Bei einem pH-Wert von 5 fällt das Hydroformylierungsprodukt hauptsächlich als Dimethylacetal an. Bei pH = 11 dagegen sinkt der Acetalanteil im Oxoprodukt auf ca. 3%. Das *n*/*i*-Verhältnis im Oxoprodukt lag wie erwartet zwischen 2,5 und 3,5. Etwa 6% des eingesetzten Olefins wurden zum Paraffin hydriert.

Den Einfluß der verschiedenen Reaktionsbedingungen auf das Ergebnis der Hydroformylierung von Tetradec-1-en mit dem Rhodiumcarbonyl/Li-TPPMS-System zeigt die Tabelle 2.

Das P/Rh-Verhältnis wurde bis auf 10 gesenkt. Niedrigere Konzentrationen des P-Liganden Li-TPPMS er-

Tab. 1 Hydroformylierung von *n*-Tetradec-1-en mit Rh-carbonyl/Li-TPPMS in Methanol

Nr.	Tetradec-1-en mmol	Methanol ml	Umsatz (%)	Ausbeute an Oxoprodukten (%) ^{a)}			Tetradecan (%) <i>n</i> / <i>i</i> ^{c)}		
				Gesamt	R-CHO	R-CH(OCH ₃) ₂			
1/1	50	15	88	82	20	57	5	6	2,6
1/2	50	20	100	94	23	66	5	6	2,6
1/3	100	20	100	94	84	3	7	7	2,5
1/4	100	10	29	22	9	10	4	6	3,3

Konstante Reaktionsbedingungen: Rh-Kat.-Konz.: 0,06 Mol-% (bei Vers. 1/3 0,03 Mol-%) bez. auf Olefin 120 °C; 80 bar $CO/H_2 = 1/1$; 5 Stdn.; P/R = 45; pH = 5 (Vers. 1/3 pH = 11).

^{a)} Ausbeuten auf eingesetztes Olefin bezogen, ^{b)} C₁₅-Alkohole, C₁₅-Ameisensäureester, ^{c)} Verhältnis von unverzweigten zu verzweigten Oxoprodukten

Tab. 2 Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Hydroformylierung von *n*-Tetradec-1-en mit Rh-carbonyl/Li-TPPMS in Methanol

Nr.	P/Rh	Temp.	Druck	Umsatz (%)	Ausbeute an Oxoprodukten (%) ^{b)}			Tetradecan (%)	<i>n</i> / <i>i</i> ^{b)}	
					Gesamt	R-CHO	R-CH(OCH ₃) ₂			
2/1	10	120	50	100	90	19	62	9	10	2,8
2/2	20	120	50	100	93	23	61	8	7	2,7
2/3	40	120	50	96	88	21	61	6	7	2,8
2/4	20	120	120	100	93	18	70	6	7	2,4
2/5	20	120	200	100	93	26	62	6	7	2,3
2/6	20	100	50	84	77	10	62	6	7	2,7
2/7	20	140	50	100	87	20	60	8	13	3,0

Konstante Reaktionsbedingungen: 75 mMol *n*-Tetradec-1-en, Rh-Kat.-Konz. 0,07 Mol-% bez. auf das Olefin, 15 ml Methanol, 5 Stdn.,

^{a)} Reaktionszeit 1 Std., ^{b)} vgl. Legende zu Tab. 1

lauben auch eine Erniedrigung der für eine homogene Hydroformylierung des Tetradeceen notwendigen Methanolmenge.

Bei 120 °C und 120 bar Druck ist der Olefinumsatz nach 1 Std. quantitativ (Vers. 2/6). Höhere Temperaturen und niedrige P/Rh-Verhältnisse führen zu vermehrter Hydrierung des Olefins zum Alkan (Vers. 2/1 und 2/7). Bei dem gewählten pH-Wert von 5 wird der gebildete Aldehyd durch das überschüssige Methanol größtenteils zum Dimethylacetal umgesetzt. In allen Fällen, auch beim Versuch mit dem niedrigen P/Rh-Verhältnis von 10, lag das *n/i*-Verhältnis im Reaktionsprodukt immer gleich hoch bei 2,7 bis 3,0.

Die Versuche zur Hydroformylierung von Tetradece-1-en mit dem Rh/Li-TPPMS-Katalysatorsystem und Methanol als Lösungsvermittler waren in der erwarteten befriedigenden Weise verlaufen. In einer weiteren Versuchsreihe sollte nun der einfache und verlustfreie Kreislauf des Rh/Li-TPPMS-Katalysatorsystems demonstriert werden. Zu diesem Zweck wurde *n*-Tetradece-1-en in der beschriebenen Weise hydroformyliert, nach der Reaktion das Methanol abgedampft, der ausgefallene Katalysatorkomplex in 10 ml Wasser aufgenommen, die organische Phase abgetrennt, noch einmal mit 5 ml Wasser nachgewaschen und die vereinigten Wasserextrakte mit dem Katalysatorkomplex eingedampft. Der Rh/Li-TPPMS-Komplex wurde dann in Methanol gelöst und erneut in die Reaktion eingesetzt. Diese Prozedur wurde insgesamt sechsmal vorgenommen. Die in Tabelle 3 gezeigten Ergebnisse beweisen, daß die neue homogen-heterogen-Technik der Rhodium-*tert*-Phosphan-katalysierten Hydroformylierung höhermolekularer Olefine zu dem gewünschten Resultat eines verlustfreien Kreislaufs des Katalysatorsystems in seiner Aktivform führt: Im Oxoprodukt ließen sich bereits nach einmaliger Nachwäsche mit Wasser im allgemeinen nur noch weniger als 0,1 ppm Rh nachweisen. 0,1 ppm war die Nachweisgrenze für die zur Analyse herangezogene AAS-Methode und entsprach 0,05% des eingesetzten Rhodiums. Eventuell noch vorhandene, unter 0,1 ppm liegende Rhodiumspuren werden bei der notwen-

digen Nachhydrierung der Oxoprodukte zu den gewünschten, primären Alkoholen quantitativ auf dem Hydrierkontakt – als solchen könnte man gegebenenfalls einen Rhodium-Trägerkontakt nehmen – abgeschlossen [5].

Hydroformylierung von *n*-Tetradece-1-en und *n*-Tridece-6-en mit Cobaltcarbonyl/Li-TPPMS-Komplexen als Katalysator und Methanol als Lösungsvermittler

Das neue Verfahrensprinzip bei der Hydroformylierung von höhermolekularen Olefinen wurde auch mit einem Cobaltcarbonyl/Li-TPPMS-Katalysator versucht. *n*-Tetradece-1-en sowie auch *n*-Tridece-6-en als Olefin mit innenstehender Doppelbindung konnten unter den für die Cobaltkatalyse günstigen Reaktionsbedingungen von 160–180 °C, 180–200 bar und einem P/Co-Verhältnis von 4 bis 6 in methanolischer Lösung erfolgreich hydroformyliert werden. Die Reaktionszeiten für einen quantitativen Umsatz waren zwar deutlich länger als bei der rhodiumkatalysierten Reaktion (5–10 Stdn.), die Nebenproduktbildung (Alkan, Hochsieder) überstieg jedoch bei keinem Beispiel 10%. Etwas anders verlief aber die Heterogenisierung des Katalysators durch Abdampfen des Methanols und der Aufnahme des Cobaltcarbonyl/Li-TPPMS-Systems in Wasser. Hier verblieb ein deutlicher Anteil des Cobaltcarbonyls in der organischen Phase. Aufgrund der verglichen mit der Rh-P-Bindung schwächeren Co-P-Bindung und dem für die Cobaltkatalyse notwendig niedrigeren P/Co-Verhältnis von 4 bis 6 liegt gleichgewichtsbedingt ein Teil des Cobaltcarbonyls bzw. Cobaltcarbonylwasserstoffs frei vor, der nicht in die Wasserphase übergeht [4]. Zur restlosen Entfernung von Cobaltspuren aus dem Reaktionsprodukt müssen deshalb zusätzliche Verfahrensschritte herangezogen werden. Wird die Nachhydrierung des Reaktionsproduktes an einem Cobaltkatalysator vorgenommen, schlägt sich noch gelöstes Cobalt auf dem Kontakt nieder und kann so besonders einfach regeneriert werden [5].

Tab. 3 Hydroformylierung von *n*-Tetradece-1-en mit wiederholt rezirkuliertem Rh-carbonyl/Li-TPPMS-Katalysatorsystem

x. Einsatz des Katalys.	Ausbeute an Oxoprodukten (%) ^{a)}				Tetradecean (%)	<i>n/i</i>	Rh-Konz. im Prod. (ppm)
	Gesamt	R-CHO	R-CH(OCH ₃) ₂	Sonstige ^{a)}			
1.	95	15	74	7	5	2,6	< 0,1
2.	93	36	52	6	7	2,6	0,2
3.	95	17	71	7	5	2,3	< 0,1
4.	96	18	70	7	4	2,4	< 0,1
5.	94	20	67	8	4	2,4	< 0,1
6.	94	23	73	8	6	2,3	0,4 ^{b)}

Konstante Reaktionsbedingungen: Ansatz 75 mMol *n*-Tetradece-1-en, 15 ml Methanol, 0,07 Mol-%, Rh-Kat. bez. auf das Olefin, P/Rh = 20; 120 °C, 100 bar, 1,5 Stdn., pH = 7. Der Umsatz betrug immer 100%.

^{a)} vgl. Legende zu Tab. 1. ^{b)} Rh-Konz. im Reaktionsprodukt nach spontaner Phasentrennung durch das bei der Acetalisierung gebildete Reaktionswasser (0,4 ppm Rh bedeutet 0,1% des eingesetzten Rhodiums)

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung haben gezeigt, daß unsere neue Verfahrensweise für die Hydroformylierung höhermolekularer Olefine, bei der die Reaktion selbst homogen katalysiert durchgeführt und erst danach das Katalysatorsystem zur Abtrennung und Rückführung heterogenisiert wird, in einer auch chemisch-technisch befriedigenden Weise ausgeführt werden kann. Als eine Schlüsselverbindung für die neue Technik erwies sich das Lithiumsalz der Triphenylphosphan-monosulfonsäure, $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-m-SO_3H$, das als sehr gut wasser- und methanollöslicher, relativ oxidationsstabiler Komplexligand für den Rhodium-carbonylkatalysator einfach und verhältnismäßig billig hergestellt werden kann. Methanol ist allerdings ein reaktives Lösungsmittel, das z.B. mit Aldehyden Dimethylacetale bildet. Diese pH-abhängige Acetalbildung kann jedoch auch erwünscht sein, wenn Folgereaktionen der Aldehyde wie die "Dicköl"-Bildung zurückgedrängt werden sollen. Man muß in diesem Fall bei einem pH-Wert von <8 in der methanolischen Katalysatorlösung arbeiten. Bei einem pH-Wert >10 findet praktisch keine Acetalbildung mehr statt. Bei substituierten Olefinen, wie z.B. ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureestern können natürlich unerwünschte Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen ablaufen.

Die durch die neue "homogen-heterogen"-Verfahrensweise gegebene Möglichkeit der einfachen und verlustfreien Abtrennung und Rückführung des Rhodiumkatalysatorsystems in seiner Aktivform verschaffen der Hydroformylierung neue, auch industriell realisierbare Anwendungsgebiete im Bereich höhermolekularer Olefine, z.B. ungesättigter Fettstoffe [6]. Das Fließbild demonstriert das Verfahrensprinzip bei Verwendung von Wasser als Extraktionsmittel für den Katalysatorkomplex. Wegen der völligen Unlöslichkeit des Rh/Li-TPPMS-Systems im Hydroformylierungsprodukt kann der Katalysator nach Abdestillation des Methanols auch durch adsorptive Filtration, z.B. an Silicagel als Filterhilfsmittel vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Wieder in Methanol aufgenommen, würde das Rh/Li-TPPMS-System so auf besonders schonende Weise in den Prozeß zurückgeleitet werden.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien

n-Tetradec-1-en ($> 92\%$) (Aldrich-Chemie); *n*-Tridec-6-en (Fluka Chemie AG); Rhodium(III)-sulfat (Degussa AG); Triphenylphosphan (Fluka Chemie AG); Triisooctylamin (Hoechst AG); Lösungsmittel und andere Chemikalien waren ebenfalls Handelsprodukte, die gegebenenfalls nach Literaturvorschriften (Organikum, VEB Verlag der Deutschen Wissenschaften, Berlin) gereinigt und unter Argon aufbewahrt

wurden; Wassergas, $CO/H_2 = 1/1$ mit 250 vpm O_2 , 1000 vpm N_2 und 500 vpm CH_4 (BASF AG).

Diphenyl-*m*-lithiumsulfonatophenyl-phosphan (Li-TPPMS)

In einem mit Magnetrührer, Kühler und Argonanschluß versehenen 1000 ml-Dreihalskolben wurden 700 g 30%-iges Oleum unter Argon vorgelegt und auf eine Innentemperatur von $+15^\circ C$ mittels Eisbad abgekühlt. Im Verlauf von einer Stunde wurden 52,5 g (200 mMol) Triphenylphosphan zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde bei $15-20^\circ C$ gehalten. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre gerührt. Hierauf wurde die Mischung zu 1200 ml sauerstofffreiem Wasser bei $5^\circ C$ gegeben. Das wäßrige, verdünnte Sulfonierungsgemisch wurde sodann unter Argon mit einer Lösung von 150 g (425 mMol) Triisooctylamin in 600 ml Toluol versetzt. Es wurde noch 30 Minuten intensiv weitergerührt und danach die wäßrige Schwefelsäurephase von der organischen Phase in einem Scheidetrichter getrennt. Die organische Phase, die das Triisooctylammoniumsalz des sulfonierten Triphenylphosphans enthielt, wurde unter starkem Rühren und Argonschutz sukzessive mit 5% proz. wäßriger Lithiumhydroxidlage versetzt. Die Laugenzugabe wurde nach Erreichen bestimmter pH-Werte unterbrochen und die jeweils anfallende wäßrige Phase abgetrennt. Bis zu einem pH-Wert von 6 enthielten die wäßrigen Phasen Lithiumsulfat. Die Produktphase fiel im pH-Bereich von 6,7-7,0 an. Diese wäßrige Phase wurde eingedampft, das so erhaltene Li-TPPMS im Hochvakuum bis zur Massenkonstanz getrocknet und durch sein ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert. Der ebenfalls ^{31}P -NMR-spektroskopisch ermittelte Gehalt an Phosphanoxid betrug $< 2\%$, in einigen Ansätzen lag er sogar unter der Nachweisgrenze. ^{31}P -NMR (500 MHz D_2O): δP : $-6,54$ ppm, $\delta P-O$ $+34,8$ ppm Ausbeute: 50 g (72% d. Th.).

Durchführung der Hydroformylierungsversuche

Autoklav

Für die Hydroformylierungsversuche wurde ein 100 ml-V4A-Stahlautoklav verwendet, der mit einem druckfesten Dosiertrichter, Druckaufnehmer, Manometer, Berstscheibe und Thermoelementbohrung versehen war. Die Rührung erfolgte durch ein wirksames magnetgekoppeltes Propellerrührwerk.

Versuchsdurchführung

In einem 100 ml-Schlenkrohr wurde unter Argon-Schutzgas die berechnete Rhodium-Menge in Form einer verdünnten wäßrigen $Rh_2(SO_4)_3$ -Lösung mit bekanntem Rhodiumgehalt eingewogen. Die gewünschten Einwaagen an Ligand Li-TPPMS und Methanol (vgl. die Angaben in den Tabellen) wurden zugefügt und zuletzt der pH-Wert mit LiOH eingestellt.

Diese Katalysatorkomplex-Lösung wurde mittels einer Spritze durch das Dosiergefäß in dem zuvor evakuierten und mit Argon begasten Autoklaventopf vorgelegt, anschließend die abgewogene Menge an Olefin in den Dosiertrichter gefüllt. Nach Spülen mit Wassergas ($CO/H_2 = 1/1$) wurde der gewünschte Kaltdruck eingestellt. Der Rührer und die Heizung wurden eingeschaltet. Nach einer Präformierzeit von

einer Stunde wurde beim gewünschten Reaktionsdruck (Heißdruck) das Olefin zugetropft. Die Druckabnahme konnte während der Hydroformylierung mit einem Druckaufnehmer mit angeschlossenem Schreiber verfolgt werden. Ein Ni–Cr–Ni-Thermoelement, verbunden mit einem Temperaturregler kontrollierte und regelte die Reaktionstemperatur. Die Präformierzeit diente in erster Linie der Gleichgewichtseinstellung des aktiven Hydridocarbonyl-Katalysatorkomplexes. Nach beendeter Reaktion, dem Abkühlen und Entspannen wurde die Reaktionslösung zur Abtrennung und Wiedergewinnung des Katalysatorsystems in einen 50 ml-Kolben übergeführt, das Methanol abgedampft und 10 ml Wasser zur Aufnahme des Katalysators zugefügt. Nach der Abtrennung der wäßrigen Katalysatorphase wurde die organische Phase mit 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Lösungen wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand, in 15 ml Methanol gelöst, wieder als Katalysator verwendet.

Analyse

Die Analyse des Reaktionsproduktes erfolgte gaschromatographisch in einem Sichromat-1-Gerät (Siemens AG) mit FI-Detektor; Trennsäule: 25 m Ultra 2; Trägergas: 1.5 bar N₂; Verdampfer-Temp.: 300 °C, Säulentemp.: 5 min isotherm bei 80 °C, danach 6–15 °C/min bis 280 °C. Die quantitative Auswertung der erhaltenen Gaschromatogramme erfolgte im allgemeinen nach der sog. 100%-Methode. Eine Auswertung mit Hilfe eines äußeren Standards (*n*-Dodecanol) erfolgte nur in Einzelfällen zur Prüfung auf GC-analytisch nicht erfaßbare Hochsieder im Reaktionsprodukt.

Literatur

- [1] S. Kanagasabapathy, Zhigao Xia, Georgios Papadogiannakis, Bernhard Fell, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 446

- [2] Chem. & Eng. News **73** (16) (1995) 25 (Referat über einen Vortrag von A. G. Abatjoglou (Union Carbide) beim 209. ACS National Meeting in Anaheim 1995; vgl. auch: A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, R. R. Peterson, Europ. Pat. Appl. 0350922A2 (1989), Chem. Abstr. **113** (1990) 80944
- [3] Unveröffentlichte eigene Untersuchungen, vgl. auch R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe, DE 3 235 030 (1984), Chem. Abstr. **101** (1984) 55331
- [4] vgl. z.B. M. van Boven, N. H. Alemdaroglu, J. M. L. Penninger, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **14** (1975) 259
- [5] M. Ichikawa, Y. Kido, JP 7941293 (1979), Chem. Abstr. **91** (1979) 56355; B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Herausgeber: J. Falbe), S. 82, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1980
- [6] Zhigao Xia, Ch. Schobben, B. Fell, Fett-Liquid

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. B. Fell

Institut für Technische Chemie

und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Templergraben 55

D-52056 Aachen