

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**in der Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Wissenschaftliche Berichte**  
**FZKA 6874**

**Homogen katalysierte Reaktionen**  
**unter hohen Drücken**

**Jörn Albers**

Institut für Technische Chemie

von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
genehmigte Dissertation

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**  
**2003**

**Impressum der Print-Ausgabe:**

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Jörn Albers

aus Brake (Unterweser)

Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2003

# **Homogen katalysierte Reaktionen unter hohen Drücken**

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Prof. Dr. Peter Hofmann

## Zusammenfassung

Der Reaktionsdruck repräsentiert einen entscheidenden Prozessparameter bei chemischen Reaktionen unter der Beteiligung von Gasen. Bei Reaktionen unter sehr hohen Drücken (> 5000 bar) sind die physikalisch-chemischen Grundlagen jedoch vielfach noch nicht umfassend untersucht. Insbesondere im Bereich homogen katalysierter Reaktionen sind die Einflüsse hoher Drücke weitgehend unbekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss hoher Drücke auf Selektivitäten und Ausbeuten bei zwei homogen katalysierten Reaktionen untersucht. Sowohl bei der Hydroformylierung von Olefinen als auch bei der rhodiumkatalysierten Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> wurden signifikante Änderungen in den Produktverteilungen beobachtet. Die experimentellen Arbeiten wurden in einem neu konstruierten Versuchsstand durchgeführt, der die Ausführung reproduzierbarer Experimente in verschiedenen Druckbereichen von bis zu 150 bar bzw. von bis zu 7000 bar unter Inertbedingungen ermöglicht.

Bei Versuchen zur Hydroformylierung von 1-Octen wird bei 70 bar eine Isomerisierung des Olefins beobachtet. Aufgrund dieser Isomerisierung entstehen neben den *n*- und *iso*-Produkten Nonanal **1** und 2-Methyloctanal **2** auch zwei weitere Aldehyde, 2-Ethylheptanal **3** und 2-Propylhexanal **4**. Bei Experimenten mit höheren Drücken von bis zu 5500 bar wird die Isomerisierung stark zurückgedrängt, so dass lediglich **1** und **2** als Produkte nachweisbar sind. In-situ NMR-spektroskopische Messungen bei 60 bar und gaschromatographische Untersuchungen von Einzelproben wurden zur Stoffmengenbilanzierung eingesetzt und ermöglichten die Bestimmung von *TON* und *TOF*, wobei unter der Verwendung des Katalysatorsystems Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> **7** in einem Versuch ohne Lösungsmittel eine *TON* von über 53000 erreicht wurde. Im Vergleich der Experimente zeigt sich generell, dass durch den Einsatz hoher statischer Reaktionsdrücke eine Steigerung der Ausbeuten und Selektivitäten erreichbar ist, auch an verzweigten, sterisch gehinderten Olefinen, wie beispielsweise 2,3-Dimethyl-2-buten **16**.

Bei der rhodiumkatalysierten Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> wird unter hohen Reaktionsdrücken keine Steigerung der Ausbeute des C<sub>13</sub>- $\gamma$ -Lactons **28** erreicht. Stattdessen wird die Dimerisierung von 1,3-Butadien zu 4-Vinylcyclohexen zur Hauptreaktion. Das Verhältnis von C<sub>9</sub>- $\delta$ -Lacton **5** zu **28** im Reaktionsgemisch ist druckunabhängig. Zur Vereinfachung der Stoffbilanzierung wurde die gelöste Menge an 1,3-Butadien mittels quantitativer <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die prinzipielle Eignung der Methode wurde nachgewiesen, wobei Ergebnisse mit einer Genauigkeit von bis zu 8,5 % (relativ) erhalten wurden.

# Homogeneously Catalyzed Reactions under High-Pressure Conditions

## Abstract

One of the most important process parameters of chemical reactions with involvement of gaseous substrates is the pressure. In the range of high pressures (> 5000 bar) the physical-chemical principles have not been broadly investigated yet. In particular, the influence of high pressure on homogeneously catalyzed reactions is still widely unknown.

In this work the influence of high pressure on selectivities and yields is studied for two homogeneously rhodium catalyzed reactions. In both reactions, the hydroformylation of olefins and the cooligomerization of 1,3-butadiene and CO<sub>2</sub> significant changes in the product distribution are observed. The experiments have been performed in a newly constructed equipment, that enables to carry out experiments reproducibly under inert gas conditions in two different reactors at pressures up to 150 bar and up to 7000 bar, respectively.

In the hydroformylation of 1-octene at a pressure of 70 bar an isomerization of the olefin occurs. As a result of this isomerization, two further aldehydes are generated, 2-ethylheptanal **3** and 2-propylhexanal **4**, additionally to the linear and branched products nonanal **1** and 2-methyloctanal **2**. In the experiments at higher pressures up to 5500 bar the isomerization is nearly completely suppressed so that only the aldehydes **1** and **2** are detected.

In-situ NMR spectroscopic measurements at 60 bar and gas chromatographic analyses of samples prepared in separate experiments, have been used to determine the materials balance. This made possible the determination of *TON* and *TOF*, whereas a *TON* of more than 53000 was reached in an experiment without an additional solvent, using catalyst system Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> **7**.

Comparing the experiments, it is shown that using high static pressure conditions enables increasing yields and selectivities. This effects could also be shown at branched, sterically hindered substrates like 2,3-dimethyl-2-butene **16**.

For the rhodium catalyzed cooligomerization of 1,3-butadiene and CO<sub>2</sub> no increase in the yields of the C<sub>13</sub>- $\gamma$ -lactone **28** could be reached. Instead, the dimerization of 1,3-butadiene towards 4-vinylcyclohexene becomes the main reaction pathway. The ratio of C<sub>9</sub>- $\delta$ -lactone **5** to **28** in the reaction solution is independent from the pressure. It was tried out to quantify the amount of 1,3-butadiene in the reaction solution by using quantitative <sup>13</sup>C-NMR techniques. This method has been shown to be appropriate in general, obtaining results with a relative exactness of 8,5 %.

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                 |          |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>                                        | <b>1</b> |
| 1.1 Katalysierte Reaktionen unter hohen Drücken                                 | 1        |
| 1.2 Hydroformylierung von Olefinen                                              | 3        |
| 1.3 Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO <sub>2</sub>                     | 4        |
| 1.4 Aufgabenstellung                                                            | 6        |
| <b>2 Allgemeiner Teil</b>                                                       | <b>7</b> |
| 2.1 Aufbau der Versuchsanordnung                                                | 7        |
| 2.1.1 Gasdosierung und -zuführung                                               | 11       |
| 2.1.2 Reaktor A für Reaktionen im Druckbereich von bis zu 100 bar               | 11       |
| 2.1.3 Reaktor B für Reaktionen im höheren Druckbereich von bis zu 7000 bar      | 11       |
| 2.2 Hydroformylierung von Olefinen                                              | 12       |
| 2.2.1 Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für Umsetzungen unter hohen Drücken  | 15       |
| 2.2.1.1 Untersuchungen zur Gaslöslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln       | 17       |
| 2.2.2 Wahl des Substrats                                                        | 18       |
| 2.2.3 Aktivität des Katalysatorsystems ( <i>TON/TOF</i> )                       | 19       |
| 2.2.4 Einfluss des Drucks                                                       | 20       |
| 2.2.5 Einfluss der Temperatur                                                   | 24       |
| 2.2.6 Lösungsmittelfreie Hydroformylierung von 1-Octen                          | 25       |
| 2.2.7 Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems                                   | 30       |
| 2.2.8 Optimierung des Katalysatorsystems und Zusatz verschiedener Donorliganden | 32       |
| 2.2.9 Einfluss des Phosphan- / Rhodium-Verhältnisses                            | 38       |
| 2.2.10 Einfluss von Sauerstoff und Wasser                                       | 39       |
| 2.2.11 Hydroformylierung unter Zugabe von Fremdgas                              | 40       |
| 2.2.11.1 CO <sub>2</sub> als Fremdgas                                           | 40       |
| 2.2.11.2 Argon als Fremdgas                                                     | 42       |
| 2.2.12 Hydroformylierung interner Olefine                                       | 44       |
| 2.2.12.1 Hydroformylierung substituierter Butene                                | 44       |
| 2.2.12.2 Hydroformylierung von 4-Octen                                          | 51       |
| 2.2.13 Hydroformylierungen mit Formaldehyd                                      | 53       |
| 2.2.14 Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Hydroformylierung von 1-Octen     | 54       |
| 2.2.14.1 Hydroformylierungen von 1-Octen bei 70 bar in Reaktor A                | 55       |

|                                                                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.14.2 NMR-spektroskopische Messungen bei 60 bar                                                                                     | 57        |
| 2.2.14.3 Hydroformylierungen bei 500 bis 5000 bar (Reaktor B)                                                                          | 63        |
| 2.3 Cooligomerisierung von Butadien und CO <sub>2</sub>                                                                                | 65        |
| 2.3.1 Rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO <sub>2</sub>                                                      | 65        |
| 2.3.2 Versuche zur Butadien-Quantifizierung über <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie                                                     | 66        |
| <b>3 Zusammenfassung und Ausblick</b>                                                                                                  | <b>67</b> |
| 3.1 Zusammenfassung                                                                                                                    | 67        |
| 3.2 Ausblick                                                                                                                           | 70        |
| <b>4 Experimenteller Teil</b>                                                                                                          | <b>71</b> |
| 4.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Ausgangsverbindungen                                                                                 | 71        |
| 4.2 Beschreibung des experimentellen Aufbaus                                                                                           | 72        |
| 4.2.1 Gasdosierung und –zuführung                                                                                                      | 72        |
| 4.2.2 Reaktor A für Reaktionen bis zu 100 bar                                                                                          | 73        |
| 4.2.2.1 Abschätzung des Phasenverhaltens bei der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel für die Hydroformylierung in Reaktor A | 73        |
| 4.2.3 Reaktor B für Reaktionen bis zu 7000 bar                                                                                         | 75        |
| 4.2.4 Kalibrierung der Temperaturregelung und -messung                                                                                 | 77        |
| 4.2.5 Kalibrierung der Druckmessung                                                                                                    | 78        |
| 4.2.6 Bestimmung des Innenvolumens des Reaktionsraums von Reaktor B                                                                    | 79        |
| 4.3 Analytik                                                                                                                           | 80        |
| 4.3.1 NMR                                                                                                                              | 80        |
| 4.3.1.1 Hochdruck-NMR                                                                                                                  | 80        |
| 4.3.2 Infrarotspektroskopie                                                                                                            | 81        |
| 4.3.3 Massenspektrometrie                                                                                                              | 81        |
| 4.3.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse                                                                                                | 81        |
| 4.3.5 Gaschromatographie                                                                                                               | 82        |
| 4.3.5.1 GC/FID                                                                                                                         | 82        |
| 4.3.5.2 GC/MS                                                                                                                          | 83        |
| 4.3.5.3 GC/IR                                                                                                                          | 83        |
| 4.4 Katalyseversuche                                                                                                                   | 83        |
| 4.4.1 Hydroformylierungen                                                                                                              | 83        |
| 4.4.1.1 Hydroformylierung bei 70 bar (Reaktor A)                                                                                       | 83        |
| 4.4.1.2 Hydroformylierung bei 70 bar: Umsetzung mit Formaldehyd                                                                        | 85        |

|                                                                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.4.1.3 Hydroformylierung bei 70 bar: Umsetzung mit Synthesegas                                                                 | 86         |
| 4.4.1.4 Hydroformylierung bei 500 bis 6000 bar (Reaktor B)                                                                      | 86         |
| 4.4.1.5 Hydroformylierung im Hochdruck-NMR                                                                                      | 88         |
| 4.4.2 Experimentelle Ergebnisse der Hydroformylierungsreaktionen                                                                | 90         |
| 4.4.3 Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO <sub>2</sub>                                                                   | 98         |
| 4.4.3.1 Cooligomerisierung bei 70 bar (Reaktor A)                                                                               | 98         |
| 4.4.3.2 Cooligomerisierung bei 1700 bar (Reaktor B)                                                                             | 98         |
| 4.4.3.3 Butadien-Quantifizierung über <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie                                                         | 99         |
| 4.6 Synthesen                                                                                                                   | 103        |
| 4.6.1 Darstellung literaturbekannter Ausgangsverbindungen                                                                       | 103        |
| 4.6.2 Darstellung von Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> (7) aus Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> (8a) | 103        |
| <b>5 Anhang</b>                                                                                                                 | <b>105</b> |
| 5.1 Spektren                                                                                                                    | 105        |
| 5.2 Kristallographische Daten                                                                                                   | 110        |
| <b>6 Dank</b>                                                                                                                   | <b>113</b> |
| <b>7 Literaturverzeichnis</b>                                                                                                   | <b>115</b> |
| <b>8 Liste der nummerierten Verbindungen</b>                                                                                    | <b>125</b> |

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

|                    |                                                                          |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| acac               | Acetylacetonato                                                          |
| COD                | cis-,cis-1,5-Cyclooctadien                                               |
| Cy                 | Cyclohexyl                                                               |
| EI                 | Electron Impact (Elektronenstoss-Ionisation bei der Massenspektrometrie) |
| ESI                | Electrospray Ionisation (Elektrospray-Ionisation)                        |
| Et                 | Ethyl                                                                    |
| GC                 | Gaschromatographie                                                       |
| GC/FID             | Gaschromatographie / Kopplung mit Flammenionisationsdetektor             |
| GC/IR              | Gaschromatographie-Infrarotspektroskopie-Kopplung                        |
| GC/MS              | Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung                          |
| $\Delta H_f^\circ$ | molare Standardbildungsenthalpie                                         |
| IR                 | Infrarotspektroskopie                                                    |
| Kat.               | Katalysator                                                              |
| LM                 | Lösungsmittel                                                            |
| Me                 | Methyl                                                                   |
| n.b.               | nicht bestimmt                                                           |
| n / i              | Verhältnis der linearen zu den verzweigten Aldehyden                     |
| NMR                | Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)                   |
| p                  | Druck (in bar)                                                           |
| $p_v$              | Dampfdruck                                                               |
| PC                 | Personal-Computer                                                        |
| Ph                 | Phenyl                                                                   |
| $PPh_3$            | Triphenylphosphan                                                        |
| P/Rh               | Phosphan-/Rhodium-Verhältnis                                             |
| R.T.               | Raumtemperatur                                                           |
| $scCO_2$           | überkritisches Kohlendioxid                                              |
| THF                | Tetrahydrofuran                                                          |
| <i>TOF</i>         | Turnover frequency                                                       |
| <i>TON</i>         | Turnover number                                                          |
| $t_R$              | Reaktionszeit                                                            |
| $\vartheta$        | Temperatur (in °C)                                                       |

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Katalysierte Reaktionen unter hohen Drücken

Ein wichtiger Prozessparameter chemischer Reaktionen unter Beteiligung von Gasen ist der Reaktionsdruck. Der industrielle Einsatz hoher Drücke beschränkt sich im Allgemeinen auf Drücke von bis zu 350 bar, so beispielsweise bei der Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren (200 bar, 475 bis 600 °C)<sup>[1]</sup> oder bei der ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalysierten Methanolsynthese (300 bis 350 bar und 320 bis 380 °C). Nur wenige industrielle Verfahren werden bei höheren Drücken durchgeführt: Eine industriell bedeutsame Anwendung ist beispielsweise die Herstellung von Polyethylen (LDPE), die als radikalische Polymerisation bei Drücken von 1400 bis 3500 bar und Temperaturen von 150 bis 350 °C in überkritischem Ethylen ausgeführt wird.<sup>[1]</sup>

Während im technischen Maßstab heterogen katalysierte Reaktionen (z.B. Ammoniak-, Methanolsynthesen) vorherrschend sind, finden sich im Labormaßstab auch homogen katalysierte Reaktionen, bei denen durch den Einsatz hoher Drücke Ausbeutesteigerungen oder Veränderungen der Selektivitäten erreicht werden. REISER beschreibt die palladiumkatalysierte Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran, bei der unter hohen Drücken von bis zu 8000 bar ein starker Anstieg der Turnover-Number gefunden wird.<sup>[2]</sup> Ein anderes Beispiel stellt eine Untersuchung von TROST<sup>[3]</sup> dar, in der eine unter einem Druck von 15000 bar unerwartet stark veränderte Regioselektivität bei Cycloadditionsreaktionen unter Palladium(II)-katalyse gefunden wird.

Aus physikalisch-chemischer Sichtweise kann der Einsatz hoher Drücke sowohl eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts als auch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

Qualitativ kann die Verschiebung des Gleichgewichts bei Gasreaktionen mit Hilfe des „Prinzips des kleinsten Zwangs“ von Le Chatelier beschrieben werden.<sup>[4]</sup> Ist die Reaktion mit einer Volumenverringerung verbunden ist, so versucht das System durch vermehrte Bildung von Produkten dem hohen Reaktionsdruck entgegenzuwirken.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  vom Druck  $p$  wird durch Gleichung (1) beschrieben, wobei  $K$  die Gleichgewichtskonstante,  $p$  den Druck,  $\Delta V^\ominus$  das Standardreaktionsvolumen,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die (konstant gehaltene) Temperatur bezeichnet.

$$\left. \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right|_T = - \frac{\Delta V^\ominus}{RT} \quad (1)$$

Das Le Chateliersche Prinzip ist auf Reaktionen in flüssiger Phase aufgrund der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten im Gegensatz zu Gasen nicht anwendbar, trotzdem lässt sich bei vielen Reaktionen eine Steigerung der Produktbildung unter hohem Druck beobachten. Entscheidend ist hier die Änderung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten mit dem Druck. Aus der Theorie des Übergangszustands von Evans und Polanyi<sup>[5]</sup> und den Arbeiten von Eyring<sup>[6]</sup> beschreibt Gleichung (2) den Zusammenhang mit dem Reaktionsdruck:

$$\left. \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right|_T = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (2)$$

Dabei ist  $k$  der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient und  $\Delta V^\ddagger$  das Aktivierungsvolumen. Nach der Theorie durchläuft ein Reaktionssystem ( $A + B \rightarrow C + D$ ) nach dem Ausgangszustand, in dem die Edukte A und B vorliegen, einen Zustand höherer potenzieller Energie. Dieser als aktivierter Komplex  $X^\ddagger$  bezeichnete Zustand stellt ein lokales Maximum der potenziellen Energie dar und ist somit nicht stabil. Der aktivierte Komplex bricht auf und reagiert zu den Produkten C und D ab, was den Endzustand der Reaktion darstellt (Schema 1, Abb. 1).



**Schema 1:** Reaktionsgleichung

Nach Gleichung (2) wird eine Reaktion mit negativem Aktivierungsvolumen durch hohen Druck begünstigt. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei verschiedenen Drücken bekannt sind, lässt sich nach Gleichung (2) das Aktivierungsvolumen berechnen. Ein negatives Aktivierungsvolumen tritt insbesondere bei assoziativen Reaktionen auf, oder wenn gleichzeitig Bindungen gebildet und andere gedehnt werden.<sup>[7,8]</sup>

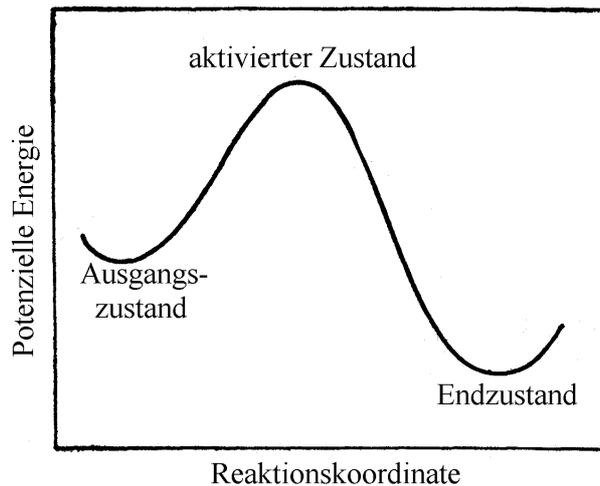


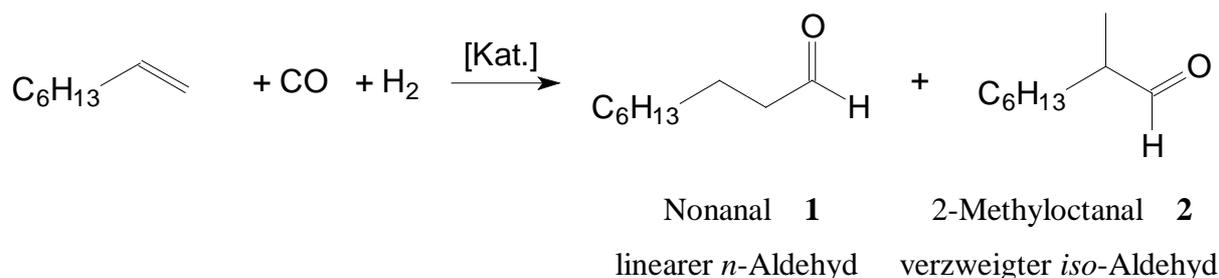
Abb. 1: Reaktionsprofil (nach Eyring)<sup>[6]</sup>

In der Technik werden sehr hohe statische Drücke bereits unter anderem zur Inaktivierung von Mikroorganismen und Enzymen eingesetzt. Hier ist die Technik bereits verfügbar und handhabbar. Ebenso finden sich Hochdruckanwendungen im Bereich von bis zu 10 kbar bei der Herstellung und Verarbeitung von Lebensmitteln.<sup>[9]</sup>

## 1.2 Hydroformylierung von Olefinen

Die Umsetzung von Olefinen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden (Hydroformylierung) ist eine chemische Reaktion, die im großtechnischen Maßstab zum Einsatz kommt. Wirtschaftlich bedeutsam ist die Umsetzung der Olefine von C<sub>2</sub> (Ethylen) bis etwa C<sub>16</sub>.<sup>[10]</sup> Die Hydroformylierung wurde 1938 von Otto Roelen entdeckt.<sup>[11]</sup> Die wichtigsten Hydroformylierungsprodukte waren zunächst Waschmittelalkohole mit einer Kettenlänge von C<sub>12</sub> bis C<sub>14</sub>. Heute werden durch Hydroformylierung etwa  $6,5 \cdot 10^6$  Tonnen Oxoprodukte pro Jahr hergestellt, davon entfallen allein  $5,0 \cdot 10^6$  Tonnen auf C<sub>4</sub>-Aldehyde, die anschließend zu einem großen Teil zu 2-Ethylhexanol umgesetzt werden.<sup>[10]</sup>

Als Katalysator wurden ursprünglich Cobaltkomplexe eingesetzt, in der Folge jedoch auch zunehmend Komplexe des Rhodium.<sup>[11]</sup> Rhodiumkatalysatoren sind im Allgemeinen aktiver<sup>[12]</sup> und erzielen bei Einsatz geeigneter Phosphane als Coliganden höhere Selektivitäten, insbesondere ein höheres n / i-Verhältnis von linearen zu verzweigten Aldehyden unter milderen Reaktionsbedingungen.<sup>[13]</sup> Schema 2 zeigt beispielhaft die Hydroformylierung von 1-Octen. Als Hauptprodukte bilden sich die Aldehyde Nonanal **1** und 2-Methyloctanal **2**, als Nebenprodukte außerdem 2-Ethylheptanal **3** und 2-Propylhexanal **4**.



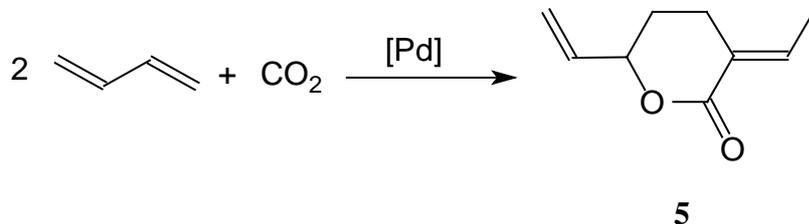
**Schema 2:** Hydroformylierung von 1-Octen

Hydroformylierungen werden in verschiedenen Reaktionsmedien durchgeführt. Neben der Verwendung reiner organischer Lösungsmittel wird auch die Zweiphasenkatalyse angewendet, beispielsweise im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess, bei dem ein sulfonierter Rhodiumkatalysator in einer Wasserphase gehalten wird und daher auf einfache Weise von der organischen Produktphase abgetrennt werden kann.<sup>[11]</sup> Neuere Entwicklungen zielen auf die Verwendung ionischer Flüssigkeiten<sup>[14]</sup> bzw. überkritischer Fluide<sup>[15]</sup> als Lösungsmittel ab.

### 1.3 Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> ist aus thermodynamischer Sicht mit einer molaren Standardbildungsenthalpie von -393 kJ/mol<sup>[16]</sup> eine reaktionsträge Verbindung. Die leichte Verfügbarkeit macht CO<sub>2</sub> allerdings als Edukt für die chemische Synthese interessant.<sup>[17]</sup> Zudem sind Verfahren auf der Basis von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein ökologisch attraktiv, wenn sie CO oder Phosgen als konventionelle Kohlenstoffquellen ersetzen können. Bedeutende Prozesse mit CO<sub>2</sub> als Edukt sind beispielsweise die Harnstoffsynthese, das Kolbe-Schmitt-Verfahren zur Herstellung von Salicylsäure, die Methanolsynthese, sowie die Synthese cyclischer Carbonate.<sup>[18,19]</sup> Seit mehreren Jahrzehnten untersucht man intensiv die übergangsmetallkatalysierte Aktivierung von Kohlendioxid,<sup>[20,21,22,23]</sup> vor allem mit der Zielstellung, neue katalysierte Prozesse zu entwickeln.

Die palladiumkatalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> wurde erstmals 1976 von INOUE und SASAKI beschrieben.<sup>[24,25]</sup> Weitere Arbeiten von MUSCO führten zur Synthese von 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid **5** (Schema 3) mit bis zu 64 % Ausbeute.<sup>[26,27]</sup>



**Schema 3:** Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> zu 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid **5**

Die Reaktion wurde seither intensiv untersucht und in Bezug auf die Wahl des Lösungsmittels<sup>[28]</sup> und der Katalysatorsysteme optimiert.<sup>[29]</sup> Neuere Arbeiten von PITTER et. al.<sup>[30]</sup> und BEHR<sup>[31,32]</sup> zielen auf die verfahrenstechnische Abtrennung des Katalysators von der Produktmischung.

Mögliche Anwendungsgebiete für **5** liegen z.B. in der Polymerchemie. So gelang über die SH-En-Polyaddition die Herstellung neuartiger Copolymere.<sup>[33]</sup> Aufgrund seines Terpen-Grundgerüsts ist auch eine Weiterverarbeitung von **5** zu Duft- oder Aromastoffen denkbar.

Eigene Versuche zu dieser Reaktion zeigten, dass eine Erhöhung des Druckes von 20 auf bis zu 2500 bar sowohl eine Erhöhung der katalytischen Aktivität als auch der Selektivität ermöglicht (Tab. 1).<sup>[34]</sup>

**Tab. 1:** Palladiumkatalysierte Cooligomerisierung von CO<sub>2</sub> und 1,3-Butadien unter verschiedenen Drücken

| Lösungsmittel | Druck [bar] | Ausbeute des $\delta$ -Lactons <b>5</b> [%] | TOF [h <sup>-1</sup> ] | Selektivität bzgl. $\delta$ -Lacton <b>5</b> [%] | Temperatur [°C] | Reaktionsdauer [h] |
|---------------|-------------|---------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|--------------------|
| Acetonitril   | 20          | 1,9                                         | 15                     | 67,4                                             | 80              | 18                 |
| Acetonitril   | 1500        | 45,4                                        | 370                    | 88,4                                             | 80              | 18                 |
| Acetonitril   | 2500        | 33,1                                        | 270                    | 88,8                                             | 80              | 18                 |

Kat.: Pd(acac)<sub>2</sub> / PCy<sub>3</sub> (Pd/Phosphan-Verhältnis = 1 : 3)

### 1.4 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen homogen katalysierte Reaktionen in einem Druckbereich von bis zu 7000 bar untersucht werden. Insbesondere sollen mögliche Einflüsse hoher statischer Drücke auf Ausbeuten und Selektivitäten nachgewiesen werden. Versuche bei moderaten Drücken von bis zu 100 bar sind erforderlich, um vergleichende Betrachtungen anstellen zu können. Ein Aufgabenschwerpunkt ist der Aufbau einer Hochdruckversuchsapparatur für Umsetzungen im gewünschten hohen Druckbereich sowie eines Reaktors für Vergleichsversuche.

Als zu untersuchende Reaktion wird zum einen die Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> gewählt, da bereits erste Untersuchungen zur Umsetzung unter Palladiumkatalyse in einem Druckbereich von bis zu 2500 bar vorlagen, in denen eine Steigerung der Ausbeuten sowie der Selektivität zum  $\delta$ -Lacton **5** beobachtet worden war. In der Fortsetzung dieser Arbeiten soll die rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> im Hinblick auf Druckeffekte in der Bildung anderer Cooligomere untersucht werden.

Zum anderen soll die auch industriell interessante Hydroformylierung von Olefinen unter Hochdruckbedingungen betrachtet werden, die bemerkenswerterweise in der Vergangenheit nicht in der Literatur beschrieben worden ist.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Aufbau der Versuchsapparatur

Die Versuchsapparatur für Synthesen in einem Druckbereich von bis zu 7000 bar wurde neu konzipiert und gefertigt. Sie baut auf Erfahrungswerten einer ähnlichen Hochdruckapparatur (bis 2500 bar) auf.<sup>[34]</sup> Die Apparatur erlaubt ein sicheres Arbeiten unter inerten Reaktionsbedingungen. Der Versuchsaufbau umfasst drei Teile:

- Gasdosierung und -zuführung (Gasverteilsystem)
- Reaktor A für Reaktionen im Druckbereich von bis zu 100 bar
- Reaktor B für Reaktionen im höheren Druckbereich von bis zu 7000 bar

Bei der Konstruktion der Apparatur standen die sichere Handhabung der hohen Drücke und die Reproduzierbarkeit identischer Versuchsbedingungen im Vordergrund. Technische Probleme und Schwierigkeiten konnten durch gezielte Neukonstruktionen von Teilbereichen der Apparatur gelöst werden. Die Verbesserung der Handhabbarkeit führte zu einer erhöhten Sicherheit beim Betrieb der Apparatur. Eine Übersicht über den Versuchsaufbau gibt Abb. 2, eine detaillierte Skizze findet sich in Abb. 3. Die Fotos (Abbildungen 4 bis 8) veranschaulichen den experimentellen Aufbau.

CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar

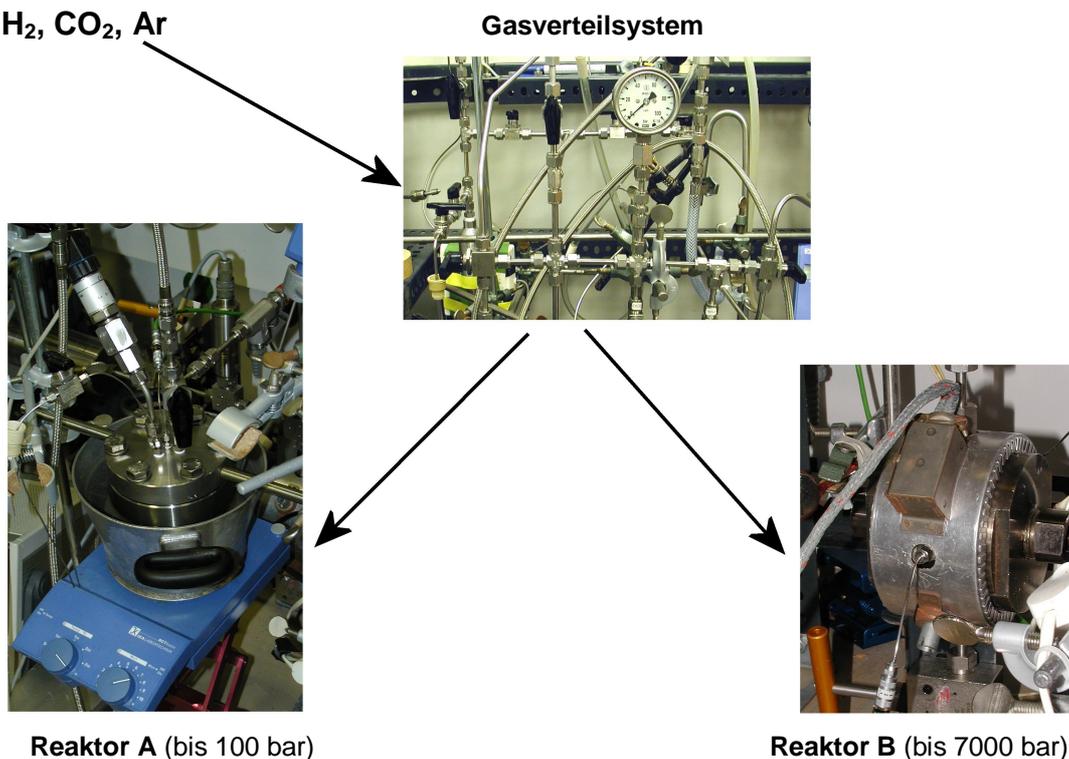


Abb. 2: Übersicht über den Versuchsaufbau

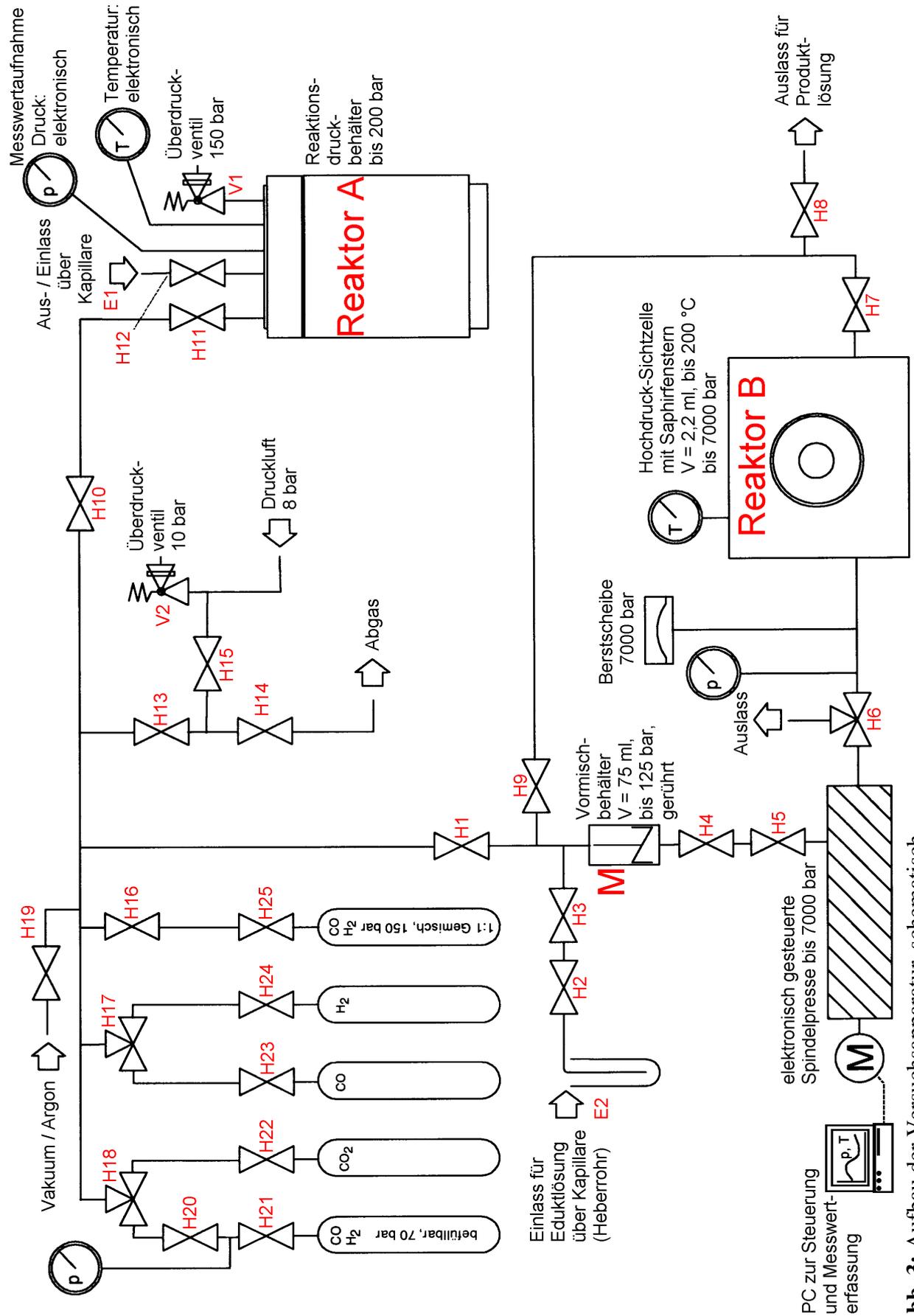


Abb. 3: Aufbau der Versuchsanlage, schematisch



Abb. 4: Reaktor A (bis 100 bar)

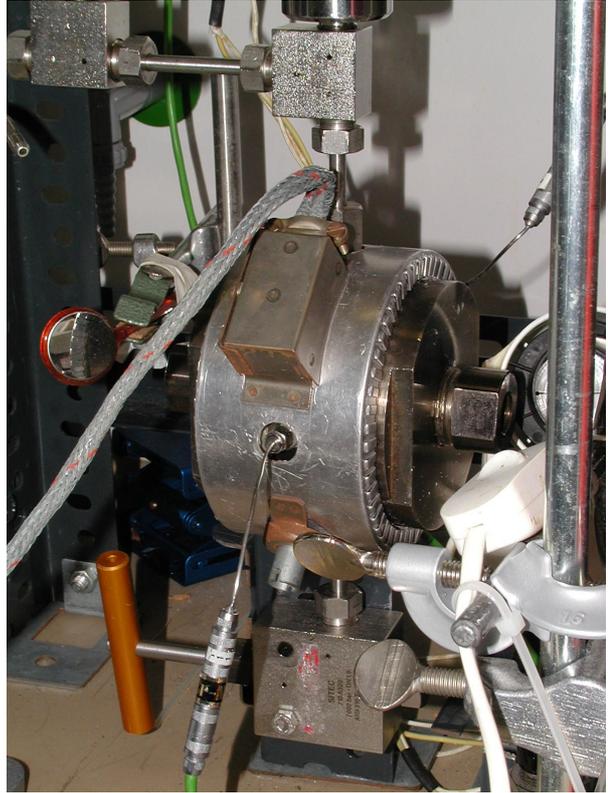


Abb. 5: Reaktor B (bis 7000 bar)

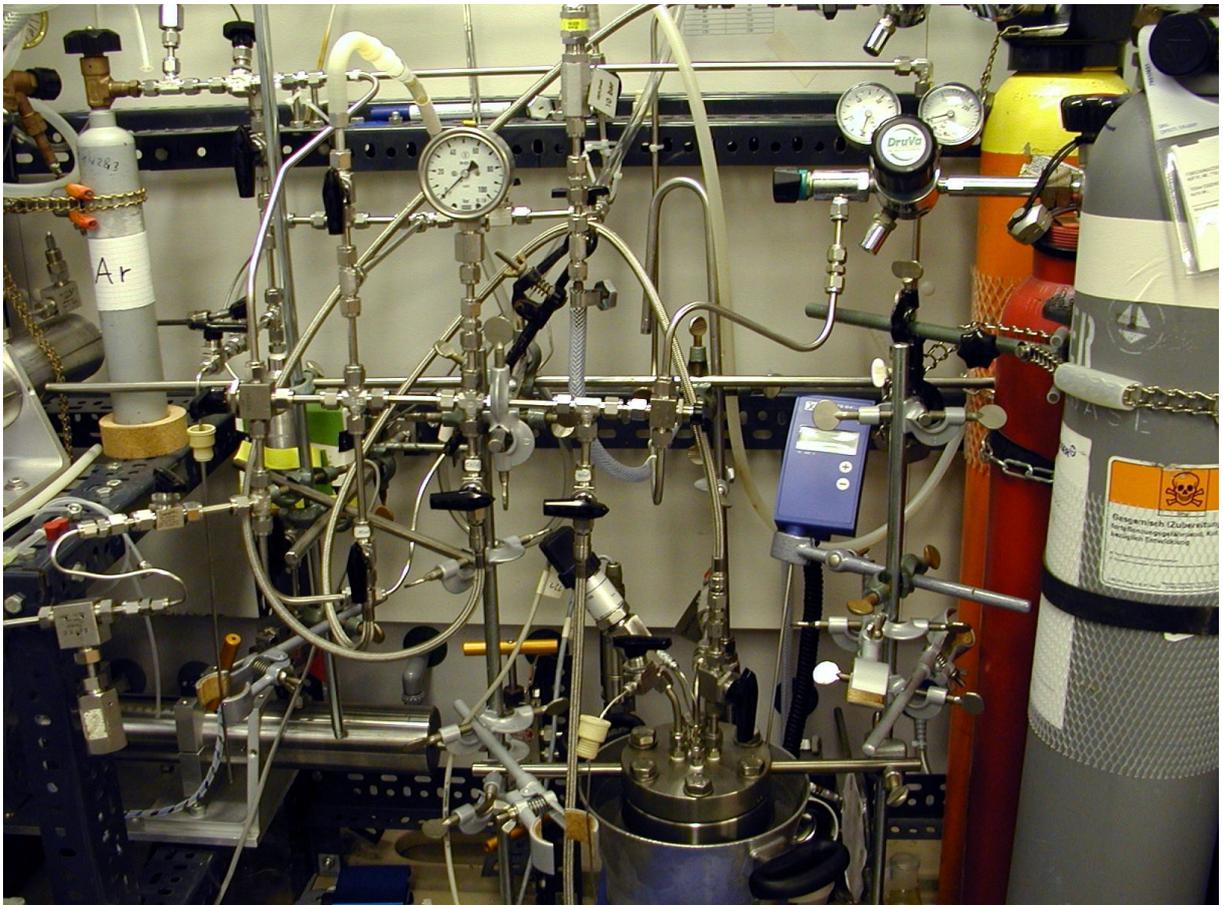


Abb. 6: Gasverteilsystem der Hochdruckversuchsapparatur, rechts unten: Reaktor A

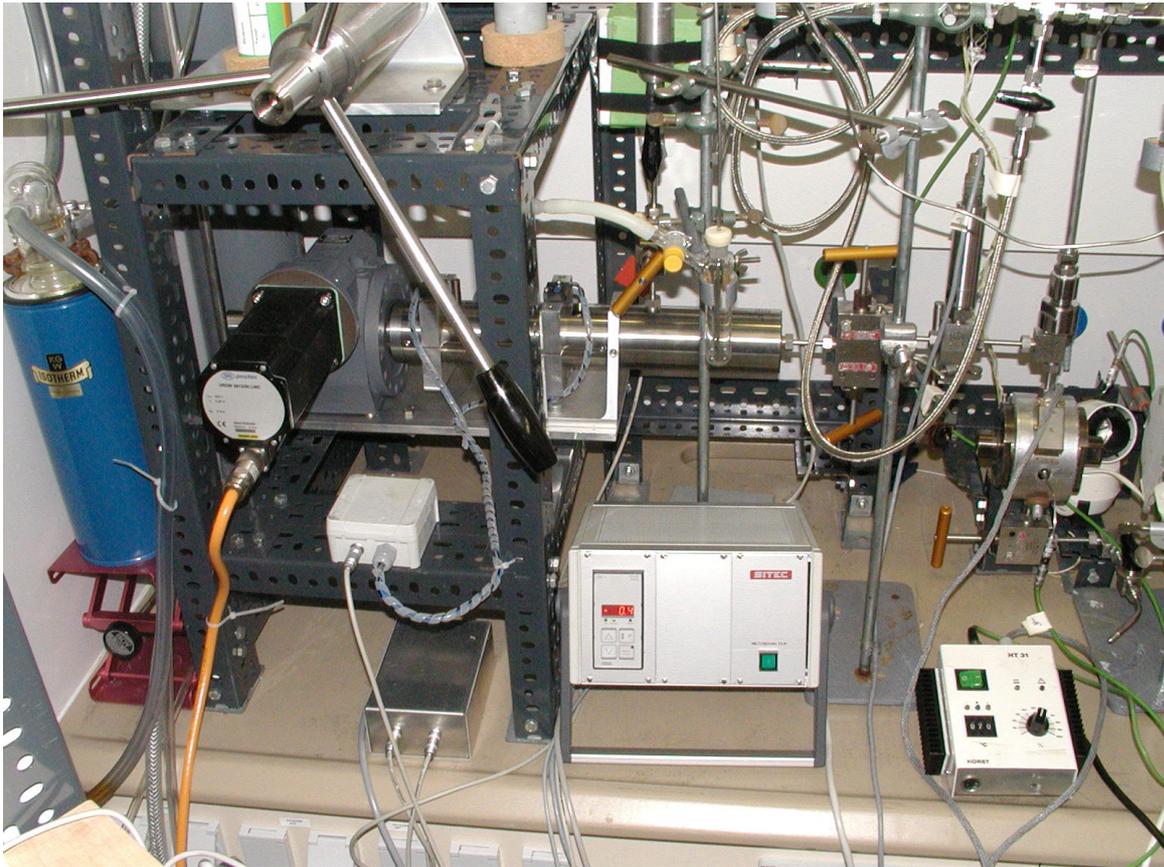


Abb. 7: Gesamtansicht des Hochdruckteils der Versuchsanordnung mit Reaktor B und Heizregler (rechts)

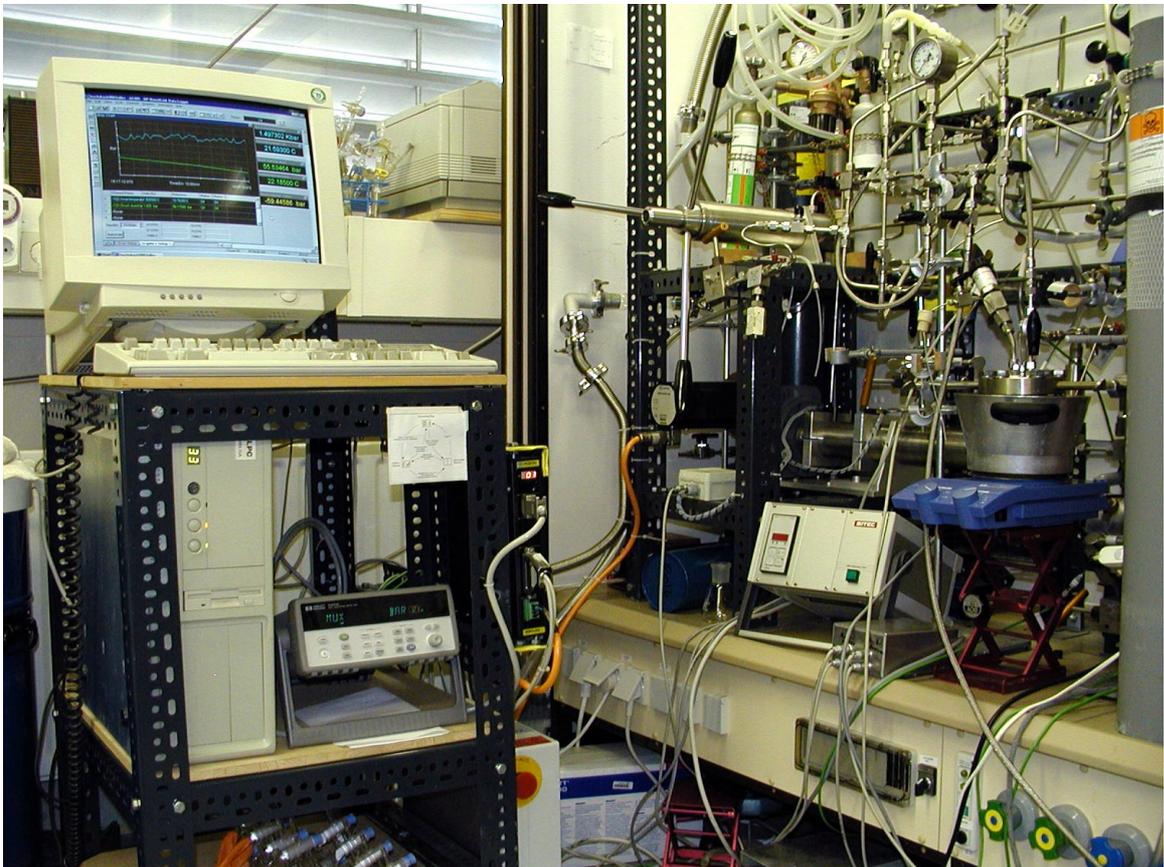


Abb. 8: Gesamtansicht der Versuchsanordnung mit Rechner und elektronischer Steuerung der Spindelpresse

### 2.1.1 Gasdosierung und –zuführung

Über ein zentrales Rohrleitungssystem können die benötigten Gase in die Apparatur eindosiert werden. Zur Verfügung stehen: Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Synthesegasmischung (im Verhältnis 1 : 1) und Kohlendioxid. Weiterhin besteht die Möglichkeit, aus den vorhandenen Gasen beliebige Gasmischungen mit einem Gesamtdruck von bis zu 100 bar anzufertigen. Zu Überwachungszwecken sind zwei analoge Manometer an der Hauptleitung bzw. am Gasmischbehälter installiert. Ölfreie Druckluft mit einem Druck von 8 bar wird zu Reinigungs- und Testzwecken verwendet. Eine weitere Zuführung kann mit getrocknetem und sauerstofffreiem Argon oder einem Vakuum belegt werden.

### 2.1.2 Reaktor A für Reaktionen im Druckbereich von bis zu 100 bar

Ein Edelstahlreaktionsbehälter (Abb. 3 und 4, „Reaktor A“) mit einem Innenvolumen von 80 ml wird bei Versuchen im Druckbereich von bis zu 100 bar eingesetzt. Druck und Innentemperatur werden elektronisch gemessen und mittels eines PC protokolliert. Der Reaktor steht zur Beheizung in einem Silikonölbad, die Reaktionslösung wird mit Hilfe eines externen magnetischen Rührwerks durchmischt.

Zum Befüllen des Reaktors mit Eduktlösung und Entnahme der Produktlösung wird eine 1/16“-Edelstahlkapillare mit Kugelhahn verwendet, die bis zum Boden des Reaktionsraums reicht. Sowohl Befüllen als auch Entleeren des Reaktors kann unter Inertbedingungen erfolgen.

### 2.1.3 Reaktor B für Reaktionen im höheren Druckbereich von bis zu 7000 bar

Der Hochdruckteil der Apparatur erlaubt Versuchsdurchführungen im Druckbereich von bis zu 7000 bar. Die Apparatur ist durch ihren modularen Aufbau generell für verschiedene Umsetzungen geeignet, die unter hohem statischem Druck ablaufen. Für die Reaktionen benötigte Gase werden bereits vor der Kompression im Lösungsmittel gelöst.

Der Hochdruckteil der Apparatur gliedert sich wiederum in zwei Teilabschnitte: einen Niederdruckabschnitt mit einem zulässigen Druckbereich von bis zu 70 bar und einem Hochdruckabschnitt mit einem zulässigen Druckbereich von bis zu 7000 bar.

Der Niederdruckabschnitt beinhaltet einen Mischbehälter (Abb. 3, mit „M“ gekennzeichnet), der unter Inertbedingungen mit Eduktlösung befüllt wird. Die Lösung wird im Behälter M durchmischt, um eine ausreichende Gassättigung zu erzielen.

Der Mischbehälter M ist über zwei Ventile mit der elektrischen Spindelpresse verbunden, mit deren Hilfe die Eduktlösung in den Reaktionsbehälter gedrückt und dabei auf bis zu 7000 bar komprimiert wird. Als Reaktionsbehälter („Reaktor B“, Abb. 3 und 5) dient eine Edelstahl-Sichtzelle mit zwei Saphirfenstern, durch die eine Beobachtung des Reaktorinhalts möglich ist. Die Hochdruckzelle kann im Druckbereich von bis zu 7000 bar und im Temperaturbereich von bis zu 200 °C betrieben werden und hat ein Innenvolumen von 2,2 ml. Dieses Volumen wird während der Reaktion ausschließlich durch Konvektion durchmischt. Die Reaktionszelle lässt sich mittels eines außen angebrachten Heizmantels elektrisch beheizen. Hierzu steht ein elektronischer Regler zur Verfügung. Im Bereich des Reaktionsraums, der mit den zwei Hochdruckventilen H6 und H7 abgeschlossen werden kann, befinden sich neben der Hochdruckzelle noch ein elektronischer Druckmessumformer und eine Berstscheibe (7000 bar  $\pm 10\%$ ) als Sicherheitseinrichtung. Die Aufnahme der Messwerte für Druck und Temperatur erfolgt auch hier über den PC, ebenso die Steuerung der elektrischen Spindelpresse. Die Reaktionslösung kann der Apparatur unter Inertbedingungen entnommen werden.

In der Hochdruckversuchsapparatur (Reaktor B) können prinzipbedingt - durch Verwendung einer Spindelpresse - nur Flüssigkeiten, und keine Gase komprimiert werden. Da deswegen, im Gegensatz zu den Versuchen in Reaktor A, während der Reaktion kein Gasvorrat über der Reaktionslösung stehen kann, ist es notwendig, dass die gesamte für die Reaktion benötigte Gasmenge schon vor Versuchsbeginn in der flüssigen Phase physikalisch gelöst ist. Um eine möglichst hohe Gassättigung zu erreichen, und um die Versuche reproduzierbar zu gestalten, wurde eine einheitliche Vorgehensweise für die Durchführung der Experimente entwickelt (Kap. 4.4.1.4). Insbesondere gewährleistet diese Vorgehensweise, dass ausschließlich die flüssige Phase der Eduktlösung in die Hochdruckzelle überführt wird.<sup>1</sup>

### 2.2 Hydroformylierung von Olefinen

Eine unter hohem Druck bisher nur wenig untersuchte Reaktion ist die Hydroformylierung von Olefinen. Die Versuchsapparatur (Reaktor B) ist für die Hydroformylierung im Hochdruckbereich einsetzbar, wenn die für die Umsetzung benötigten Gase CO und H<sub>2</sub> in gelöster Form in der Eduktmischung vorliegen.

---

<sup>1</sup> Sobald die Zelle auch eine Gasphase enthielte, könnte der Inhalt nicht mehr auf einfache Weise mit der Spindelpresse komprimiert werden, aufgrund des für die Verdichtung von Gasen nicht ausreichenden Kompressionsvolumens innerhalb der Spindelpresse.

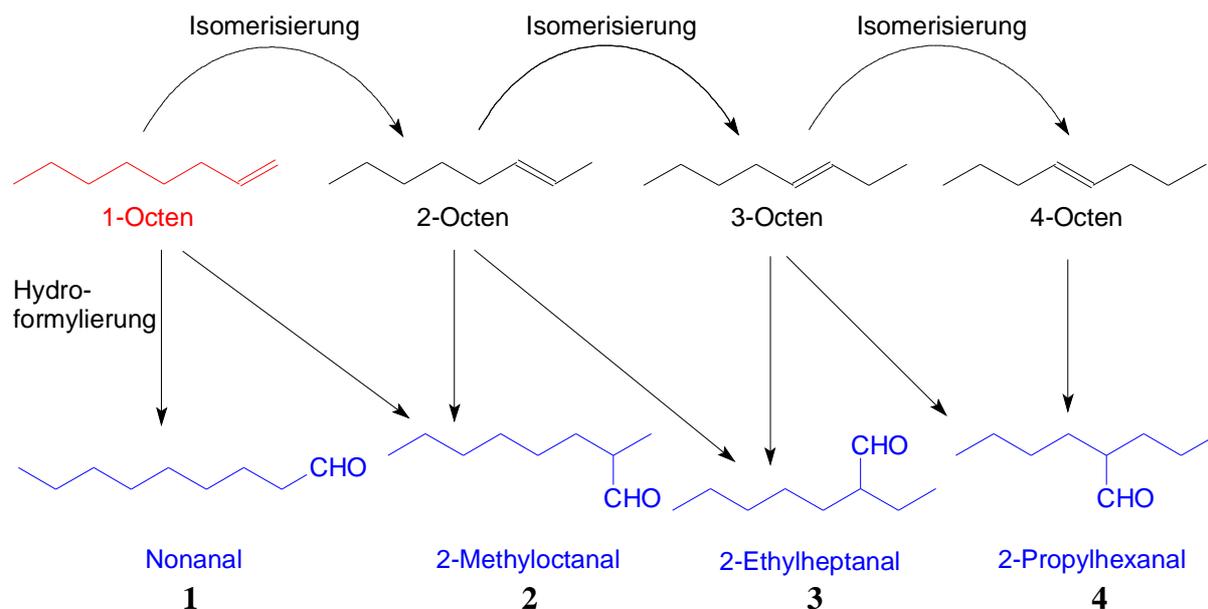
Um einen experimentellen Vergleich mit literaturbekannten Daten<sup>[35]</sup> ziehen zu können, werden Versuche mit analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt. So wird hier bei der Hydroformylierung von 1-Penten in Benzol bei 70 °C und 100 bar unter  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ -Katalyse (Wilkinson-Katalysator **6**) in Reaktor B ein n / i-Verhältnis von 2,9 erhalten. Der in der Literatur angegebene Wert liegt bei 2,8. Dies zeigt, dass in der vorliegenden Apparatur den Literaturangaben vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.<sup>2</sup>

Im Druckbereich von bis zu 100 bar (Reaktor A) wird das lineare  $\alpha$ -Olefin 1-Octen mit dem Katalysatorsystem  $\text{Rh}(\text{cod})_2(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$  **7** unter standardisierten Reaktionsbedingungen (70 bar, 70 °C) umgesetzt.<sup>3</sup> Da dieses System parallel eine Isomerisierung des 1-Octens katalysiert, treten intermediär auch 2-, 3- und 4-Octen (in abnehmenden Mengen) auf. Diese Olefine werden im weiteren Verlauf der Reaktion hydroformyliert, so dass die Aldehyde Nonanal **1**, 2-Methyloctanal **2**, 2-Ethylheptanal **3** und 2-Propylhexanal **4** in mengenmäßig absteigender Reihenfolge erhalten werden (Schema 4). Mögliche Produkte einer katalytischen Hydrierung sind aus den Aldehyden abgeleitete Alkoholderivate sowie *n*-Octan als Hydrierungsprodukt der Octene. Bei den meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurden keine Alkohole beobachtet, Octan entstand nur in geringen Mengen (0,5 bis 1,5 %) bei einigen Versuchen.

---

<sup>2</sup> Auf die Einschränkungen in Bezug auf die begrenzte Menge an Synthesegas und insbesondere auf die fehlende Durchmischung im Reaktionsraum der Hochdruckapparatur (Reaktor B), verbunden mit Beschränkungen des Stofftransports, sei bereits an dieser Stelle hingewiesen. Bei einigen Versuchen unter hohem Druck sind die Konsequenzen dieser Problematik durch stark verringerte Ausbeuten im Vergleich zu den jeweiligen Versuchen im Reaktor A zu beobachten.

<sup>3</sup> zur Katalysatoroptimierung siehe auch Kap. 2.2.8



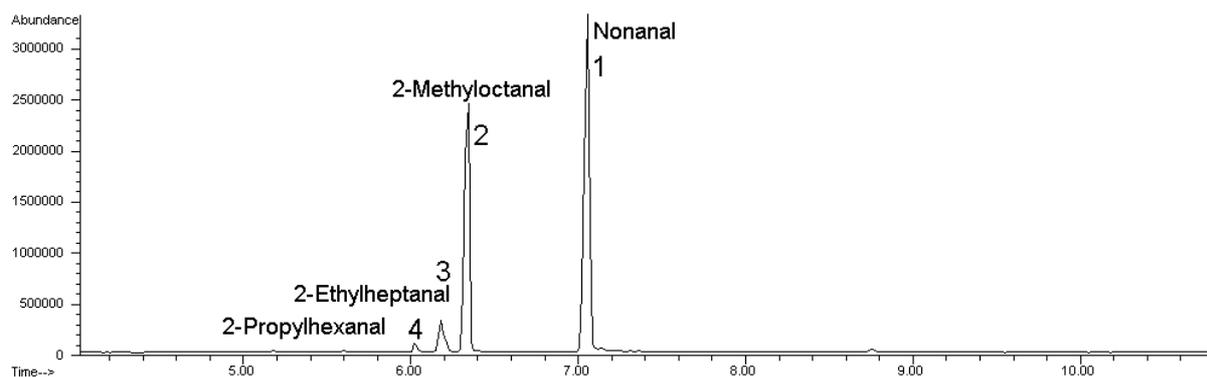
**Schema 4:** Entstehungsmöglichkeiten von Aldehyden aus 1-Octen

Die Produktmischungen wurden generell mittels GC/MS analysiert. Die Mengen der Komponenten im Produktgemisch wurden über die Integralflächen ermittelt.<sup>4</sup>

Abbildung 9 und Tabelle 2 zeigen eine typische Produktverteilung, wobei das Lösungsmittelsignal hier nicht abgebildet ist.

<sup>4</sup> Durch diese Methode ergibt sich prinzipbedingt eine Ungenauigkeit gegenüber der exakteren Bestimmung der Verhältnisse mit Hilfe eines dem Gaschromatographen nachgeschalteten Flammenionisationsdetektors (FID). Die durch Verbrennung der organischen Substanzen im FID ermittelten Verhältniswerte sind deshalb als exakter anzusehen, weil in diesem Fall der Konstitution der Moleküle keine Bedeutung zukommt, während die Integralflächen im GC/MS stark von der jeweiligen Fragmentierung der Moleküle im Massenspektrometer abhängig sind. Es zeigt sich allerdings in Vergleichsversuchen, dass die Abweichungen der im GC/MS ermittelten gegenüber den durch GC/FID erhaltenen Meßwerten tolerierbar sind. Die Abweichungen betragen in den meisten Fällen weniger als 10 %, in manchen Versuchen weniger als 1 %, wobei die im GC/MS ermittelten Werte für das *n*-Produkt stets zu klein sind. In Einzelfällen betragen die Abweichungen bis zu 30 %, hier ist jedoch die Probenvorbereitung für die Gaschromatographie (GC/FID) als Hauptfehlerquelle anzusehen.

Die Untersuchung der Isomerenverteilung der Aldehyde stellt diesbezüglich einen Sonderfall dar, weil sich die Moleküle in Funktionalität und Größe stark ähnlich sind. Das gilt ebenso für die sich untereinander sehr ähnlichen linearen Octen-Isomere. Bei anderen Reaktionssystemen (z.B. Oligomerisierung von Olefinen) kann die GC/MS-Analytik deshalb lediglich Größenordnungen und keine exakt quantifizierbaren Ergebnisse liefern.



**Abb. 9:** Gaschromatogramm zur Produktverteilung der Aldehyde bei einer Hydroformylierung in Dichlormethan

**Tab. 2:** Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen

| Druck [bar] | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | 2,2   | 6,3   | 37,0  | 54,5  | 0,0       | 0,0                | 1,5   | 100,0        | 100,0      | 16,0               |

$\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 70\text{ bar}$ , Kat.: **7**, LM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Werte aus GC/MS

Die Prozentwerte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf einen einzelnen Versuch und geben die Umsätze bezogen auf 1-Octen an, die durch quantitative Auswertung der GC/MS-Daten ermittelt wurden.<sup>5</sup> Die Angabe „n / i“ bezieht sich auf das Mengenverhältnis der Aldehyde **1** und **2** (Nonanal / 2-Methyloctanal).

Der Umsatz ist hier größer als 99 %, bezogen auf den Verbrauch von 1-Octen. Die Gesamtausbeute beträgt mehr als 99 %, berechnet als Summe der Aldehyde **1** bis **4**.

### 2.2.1 Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für Umsetzungen unter hohen Drücken

Für vergleichende Hydroformylierungsversuche wäre Benzol als Lösungsmittel am besten geeignet, um die in der Literatur<sup>[35]</sup> beschriebenen Versuchsbedingungen weitestgehend anzunähern. Aufgrund des für organische Lösungsmittel relativ hohen Schmelzpunktes<sup>6</sup> von  $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bei Normaldruck) ist zu erwarten, dass sich Benzol für Reaktionen bei hohen Drücken nicht eignen wird. Diese Vermutung wird experimentell bestätigt, da Benzol bei Raumtemperatur

<sup>5</sup> Die Auswertung dieses Versuchs ist mit der angegebenen Genauigkeit durchgeführt worden, wobei die Gesamtsumme aller *ausgewerteten* Signale definitionsgemäß 100,0 % beträgt. Die Bandbreite der Schwankungen zwischen verschiedenen Versuchen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ist jedoch teilweise deutlich größer! Die angegebene Genauigkeit der Zahlenwerte darf nicht zu der generellen Annahme der Reproduzierbarkeit aller Versuche mit einer ebensolchen Genauigkeit verleiten.

<sup>6</sup> Schmelzpunkte der verwendeten Lösungsmittel bei Normaldruck: Benzol  $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Toluol  $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , THF  $-108\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Dichlormethan  $-96\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>[1]</sup>

und einem Druck von etwa 1000 bar trotz des Anteils an gelöstem Synthesegas einen Phasenübergang aufweist<sup>[36,37]</sup>, also fest wird,<sup>7</sup> siehe dazu auch den Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Benzol (Abb. 10).

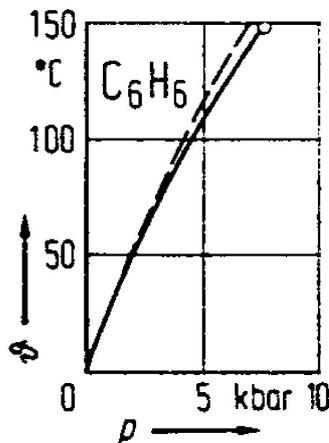


Abb. 10: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Benzol<sup>[36]</sup>

Als alternative Lösungsmittel bieten sich THF und Toluol an, die im avisierten Temperatur- und Druckbereich keinen Phasenübergang aufweisen<sup>8</sup>. Toluol zeigt allerdings keine gute Löslichkeit<sup>9</sup> für das verwendete Katalysatorsystem  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4 / \text{PPh}_3$  **8**. Zur Optimierung des Katalysatorsystems siehe auch Kap. 2.2.8.

Ein sehr gut geeignetes Lösungsmittel stellt Dichlormethan<sup>10</sup> dar, das alle Katalysatorbestandteile, Edukte und Produkte solvatisiert. Es zeigt keinen Phasenübergang im betrachteten

<sup>7</sup> Der Phasenübergang von Benzol bei 1000 bar lässt sich in Reaktor B durch die Saphirfenster auch visuell beobachten.

<sup>8</sup> Der Hauptnachteil bei der Verwendung von THF liegt allerdings darin, dass kommerziell erhältlichem THF in der Regel ein Stabilisator (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) zugesetzt wird, der nicht durch einfache Trennoperationen wie z.B. durch Destillation oder Säulenchromatographie entfernt werden kann. Dieser Stabilisator kann durch Überlagerung von Signalen die Auswertung der GC- bzw. GC/MS-Analysen beeinträchtigen, ebenso die Vielzahl der Signale des verwendeten Lösungsmittels THF (verursacht durch Verunreinigungen, u.a. Diethylether und Butyrolacton).

<sup>9</sup> Zur Darstellung des Komplexes **7** aus **8** unter Ausnutzung der Schwerlöslichkeit in Toluol: siehe Kap. 4.6.2.

<sup>10</sup> Mit der Verwendung von Dichlormethan ist ein höherer Verschleiß an Gummidichtungen in Reaktor A verbunden. Nach drei durchgeführten Katalyseversuchen ist das Dichtungsgummi so stark angegriffen, dass es ausgetauscht werden muss, um die Dichtigkeit des Reaktors weiterhin gewährleisten zu können. Im Hochdruckteil, Reaktor B, stellt die Verwendung von Dichlormethan kein Problem dar, da diese Apparatur vollständig aus Edelstahl konstruiert ist und daher keinerlei Gummidichtungen aufweist. Allerdings gibt es im Bereich der Spindelpresse einige Dichtungselemente, die aufgrund des verwendeten Eduktgemischs einen unter den extremen Reaktionsbedingungen höheren Verschleiß aufweisen und deshalb früher als üblicherweise notwendig ausgetauscht werden müssen.

Druck- und Temperaturbereich, ist in hoher Reinheit erhältlich und eignet sich aufgrund der kurzen Retentionszeit<sup>11</sup> gut für die direkte gaschromatographische Analyse der Reaktionsmischungen. Der niedrige Siedepunkt<sup>11</sup> von 40 °C setzt trotzdem keine besonderen apparativen Anforderungen voraus, da durch den Gasdruck im Reaktor A bzw. den hohen statischen Druck in Reaktor B ein Übergang in die Gasphase weitestgehend vermieden werden kann (zur Abschätzung des Phasenverhaltens von Dichlormethan in Reaktor A: siehe Kap. 4.2.2.1).

### 2.2.1.1 Untersuchungen zur Gaslöslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln

Da sich bei der Versuchsdurchführung unter hohen Drücken in Reaktor B kein Gasvorrat über der Reaktionslösung befindet, müssen alle Reaktionsgase physikalisch gelöst vorliegen. Um die Gaslöslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln zu quantifizieren, werden die Gase Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegasgemisch im Verhältnis 1 : 1) nach definierter Vorgehensweise im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und anschließend die begaste Lösung in die Hochdruckzelle überführt. Nach Druckaufbau auf 5000 bar und anschließendem Ablassen des Drucks über das Ausgangsventil werden die bei dabei freiwerdenden Gase in einem lösungsmittelgefüllten, graduierten Messzylinder aufgefangen. Die Messungen erreichen bei mehrfacher Wiederholung eine gute Übereinstimmung der jeweiligen Messwerte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.<sup>12</sup>

**Tab. 3:** Bestimmung des gelösten Gasvolumens (Synthesegas) in verschiedenen Lösungsmitteln

| Lösungsmittel   | Gesamtes gelöstes Gasvolumen (CO/H <sub>2</sub> ) |
|-----------------|---------------------------------------------------|
| Benzol          | 7 ml                                              |
| Toluol          | 15 ml                                             |
| Tetrahydrofuran | 15 ml                                             |
| Dichlormethan   | 43 ml                                             |

Die Bestimmung der Gaslöslichkeiten zeigt, dass Benzol nicht nur aufgrund des bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnten Phasenübergangsverhaltens, sondern auch wegen der geringen Gas-

<sup>11</sup> Durch die kurze Retentionszeit des Lösungsmittelsignals werden die Edukt- und Produktsignale im Gaschromatogramm nicht überlagert.

<sup>12</sup> Es handelt sich um eine Abschätzung „nach unten“, weil das aus dem Hochdruckbehälter freiwerdende Synthesegas in dem gasfreien Solvens, das im Messzylinder vorgelegt wird, zu einem Teil wieder in Lösung geht.

löslichkeit von CO/H<sub>2</sub> ein für die Hydroformylierung unter hohem Druck wenig geeignetes Lösungsmittel ist.

Um bei einer Umsetzung in Reaktor B eine ausreichende Gasmenge zur Verfügung zu haben, wird die eingesetzte Substratmenge anhand der Gaslöslichkeit des Lösungsmittels bemessen. Geht man von THF als Lösungsmittel aus, so sind im Reaktionsraum während der Umsetzung 15 ml Synthesegas (gelöst) vorhanden, das entspricht bei einem Molvolumen von 24,5 l (bei  $\vartheta = 25\text{ °C}$ )<sup>[38]</sup> einer Stoffmenge von  $\frac{0,015\text{ l}}{24,5\text{ l/mol}} = 0,61\text{ mmol}$  Gasgemisch, entsprechend also

0,3 mmol H<sub>2</sub> und 0,3 mmol CO.<sup>13</sup> Setzt man nun eine Menge von 0,2 ml 1-Octen in die Reaktion ein (gelöst in 50 ml THF), so entspricht dies einer Stoffmenge von 1,6 mmol in 50 ml Lösung, das sind 0,086 mmol in einem Volumen von 2,7 ml (Innenvolumen des Reaktionsraums). Es befindet sich unter Reaktionsbedingungen also ein  $\frac{0,3}{0,086} \cong 3,5$  facher Überschuss

an Synthesegas im Reaktionsraum, so dass es hier nicht zu einem Reaktionsabbruch wegen Mangel an gasförmigen Reaktionspartnern kommen sollte. Bei Verwendung von Dichlormethan ergibt sich aufgrund der höheren Gaslöslichkeit (Tab. 3) rechnerisch sogar ein etwa zehnfacher Überschuss an Synthesegas, eine optimale Gassättigung vorausgesetzt.<sup>14</sup>

### 2.2.2 Wahl des Substrats

Als Substrat für die Hydroformylierung wird ein sterisch nicht gehindertes und daher leicht umsetzbares lineares  $\alpha$ -Olefin gewählt. Bei der Verwendung von 1-Penten stellte sich zunächst heraus, dass Produktsignale im GC/MS teilweise vom Lösungsmittelsignal überdeckt werden, weshalb in Folgeexperimenten das längerkettige 1-Octen eingesetzt wird, dessen Folgeprodukte höhere gaschromatographische Retentionszeiten aufweisen. Da die bei der Hydroformylierung bedeutsame n / i-Selektivität nur beim Einsatz offenkettiger Alkene zu beobachten ist, werden zyklische Alkene nicht verwendet. Um den Einfluss der Reaktivität strukturell unterschiedlicher Substrate zu untersuchen, werden Versuche mit substituierten Butenen (siehe Kap. 2.2.12.1) durchgeführt.

---

<sup>13</sup> ideales Gasverhalten vorausgesetzt

<sup>14</sup> Mangelnde Reproduzierbarkeit von Experimenten in der Hochdruckversuchsapparatur ist in erster Linie auf eine unzureichende Sättigung der Eduktlösung mit Synthesegas zurückzuführen, die dann für einen nicht vollständigen Umsatz des Edukts verantwortlich sein kann.

### 2.2.3 Aktivität des Katalysatorsystems (*TON/TOF*)

Die Turnover-Number *TON* ist eine dimensionslose Maßzahl für die Anzahl der Katalysezyklen, die ein Katalysatormolekül durchläuft. Die *TON* berechnet sich hier als Quotient der Stoffmenge an umgesetztem Edukt und der Stoffmenge an aktivem Katalysator.

$$TON = \frac{n_{\text{umgesetztes Edukt}}}{n_{\text{aktiver Katalysator}}}$$

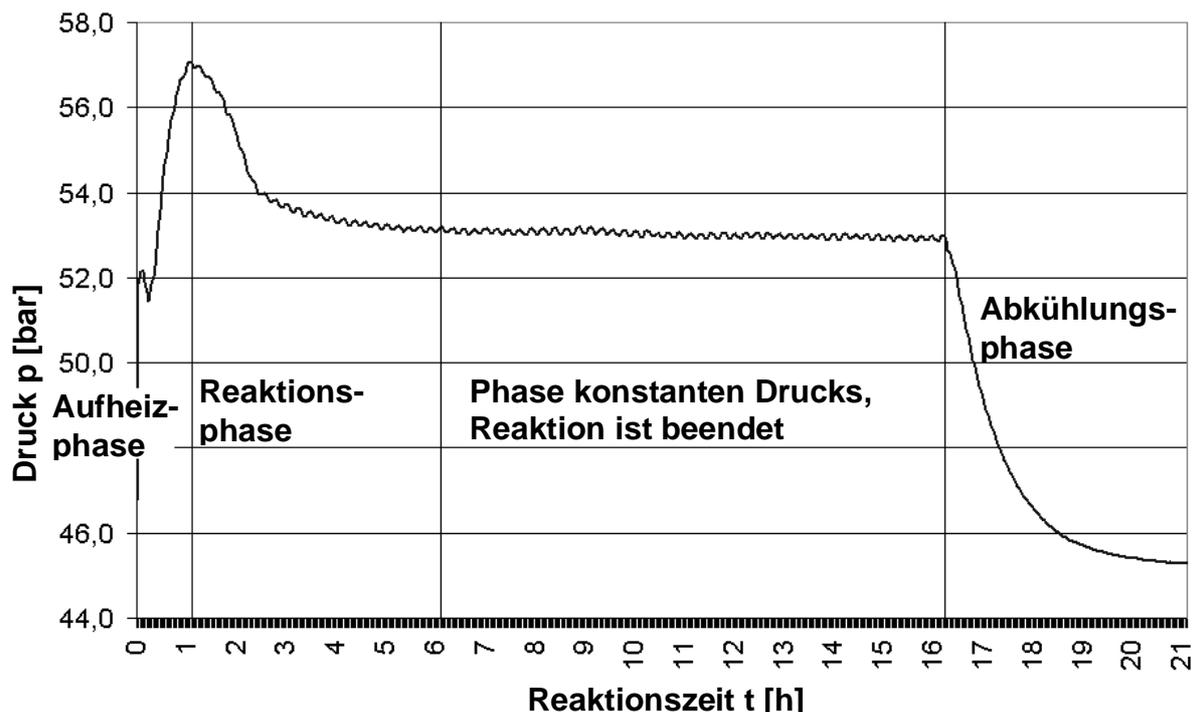
Die Turnover-Frequenz (*TOF*) ist ein Maß für die Katalysatoraktivität. Sie errechnet sich durch Division aus der *TON* und der für die Umsetzung benötigten Zeit.

$$TOF = \frac{TON}{t_{\text{Reaktion}}} \quad [\text{h}^{-1}]$$

Zur Berechnung der *TON* und *TOF* geht man zunächst davon aus, dass der eingesetzte Katalysator zu 100 % aktiv ist. Betrachtet man Versuche, die vor dem Erreichen eines vollständigen Umsatzes abgebrochen worden sind, so kann der Stoffmengenanteil des umgesetzten Edukts aus dem gemessenen Anteil der noch verbliebenen Eduktstoffmenge ermittelt werden, so dass sich die Umsätze und damit auch die *TON / TOF* immer auf den Verbrauch an Edukt beziehen. Die Ausbeute hingegen bezieht sich auf die Gesamtsumme aller Aldehyde, da Neben- und Folgeprodukte nicht die gewünschten Zielmoleküle der Umsetzung darstellen. Zur Bestimmung der für die Berechnung der *TOF* benötigten Reaktionszeit wird im Fall eines vorzeitigen Reaktionsabbruchs die Gesamtreaktionszeit (inklusive Aufheizphase) eingesetzt. Im Fall einer vollständigen Umsetzung kann die Reaktionszeit nicht exakt bestimmt werden. Trotzdem ist eine näherungsweise Bestimmung aus dem während der Reaktionsdurchführung aufgenommenen Druck-Zeit-Diagramm möglich (Abb. 11).<sup>15</sup>

---

<sup>15</sup> Die Abgrenzung zwischen Aufheiz- und Reaktionsphase ist nicht scharf zu ziehen. Das Aufheizen dauert hier (Abb. 11) zwei Stunden, während die Reaktion sofort (bei  $t = 0$  h) einsetzt (siehe Hydroformylierungen bei Raumtemperatur, Kapitel 2.2.14.1 und 2.2.14.3). Das Erreichen des Maximaldrucks bedeutet, dass der durch die Reaktion bewirkte Verbrauch an Synthesegas (und damit einhergehend die beobachtete Druckabnahme) zu diesem Zeitpunkt einen größeren Einfluss auf den Gesamtdruck hat als die Kompression des Gases bei Erwärmung in der Aufheizphase. Das Ende der Reaktionsphase ist erreicht, wenn die Phase des konstanten Drucks erreicht wird. Aus diesem Grund sind die Reaktionszeiten bewusst lang gewählt. Gleichzeitig können durch den Verlauf der Kurve bei ausreichend langer Versuchsdauer eventuelle Undichtigkeiten der Apparatur detektiert werden.



**Abb. 11:** Bestimmung der Reaktionszeit (hier:  $t_{\text{Reaktion}} = 6 \text{ h}$ ) aus einem Druck-Zeit-Diagramm

Bedingt durch die Konzentrationen der Reaktionslösungen (Katalysator: 0,02 mmol je 50 ml, Substrat: maximal 4,6 mmol je 50 ml Eduktlösung) können keine *TON* von mehr als 230 erreicht werden. Zur Erzielung höherer *TON* muss das Substrat/Katalysator-Verhältnis erhöht werden. Bei den Versuchen zur lösungsmittelfreien Hydroformylierung sind deshalb aufgrund der erheblich größeren Menge an 1-Octen und der geringen Menge an Katalysator weitaus höhere *TON* (bis 53000) erreichbar, wie in Kapitel 2.2.6 näher beschrieben wird.

#### 2.2.4 Einfluss des Drucks

Bei der Untersuchung der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung unter hohen Drücken zeigt sich, dass sich die Produktverteilung der Aldehyde mit steigendem Reaktionsdruck verändert.

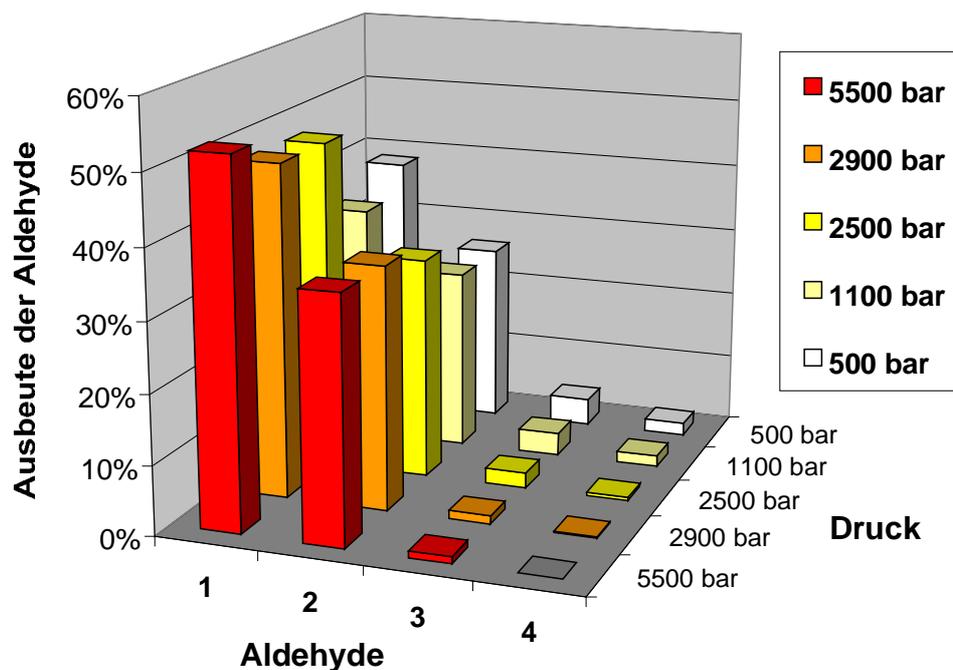
Das bei einer Versuchsdurchführung in Reaktor B im mittleren Druckbereich von 500 bar gefundene Produktverhältnis ist ähnlich dem in Reaktor A bei einem Druck von 70 bar unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen erhaltene. Bei Hydroformylierungen mit höheren Drücken hingegen sind die Mengen der beiden Aldehyde **3** und **4** geringer. Bei sehr hohen Drücken im Bereich von mehr als 5000 bar enthalten die Reaktionslösungen kein **4** und nur sehr geringe Mengen an **3** (Tab. 4 und Abb. 12). Gleichzeitig ist mit steigendem Druck eine Verminderung der Mengen an isomerisierten Olefinen zu beobachten, zugunsten einer höhe-

ren Ausbeute der Aldehyde bei annähernd gleichem Umsatz. Die Gesamtselektivität der Reaktion in Bezug auf die Umsetzung zu den Aldehyden ist in allen Versuchen hoch, da keine Nebenprodukte nachgewiesen werden.

**Tab. 4:** Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen unter hohen Drücken

| Druck [bar] | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 500         | 1,8   | 3,9   | 26,1  | 38,5  | 0,0       | 25,7               | 1,5   | 70,3         | 84,1       | 16,0               |
| 1100        | 1,6   | 3,3   | 26,1  | 34,5  | 0,0       | 30,5               | 1,3   | 65,6         | 84,2       | 16,0               |
| 2500        | 0,5   | 2,2   | 32,0  | 47,8  | 0,0       | 2,8                | 1,5   | 83,5         | 83,5       | 16,0               |
| 2900        | 0,2   | 1,2   | 35,0  | 48,0  | 0,0       | 11,7               | 1,4   | 84,5         | 92,6       | 16,0               |
| 5500        | 0,0   | 1,3   | 30,4  | 54,0  | 0,0       | 0,4                | 1,8   | 85,6         | 86,0       | 16,0               |

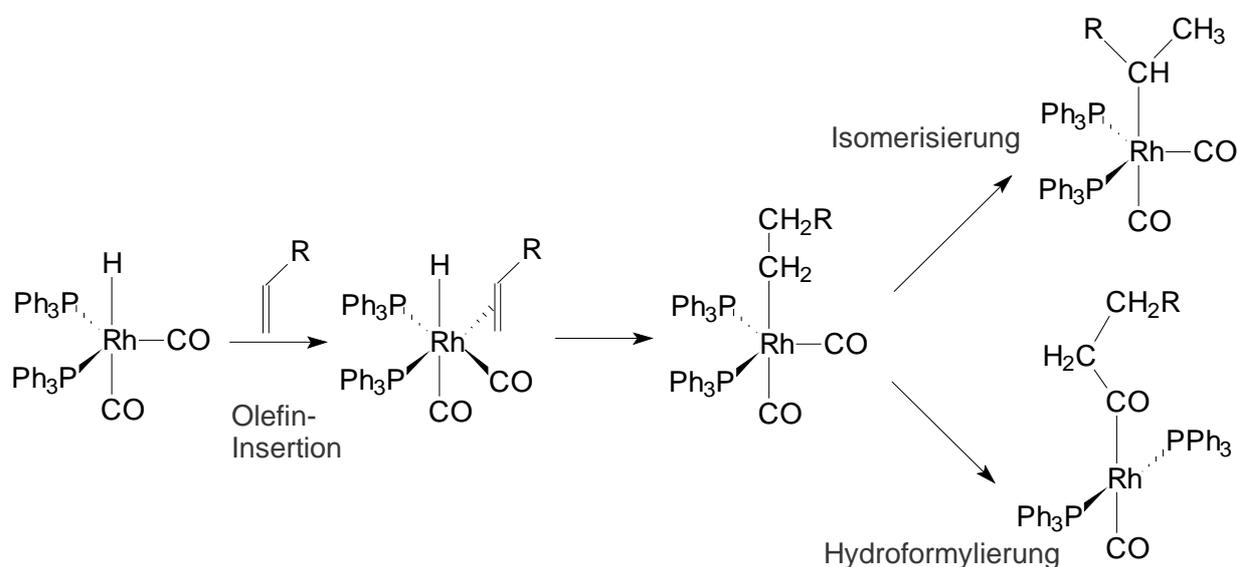
$\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kat.: 7, LM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Werte aus GC/MS



**Abb. 12:** Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen im Bereich von 500 bis 5500 bar. Die aufgetragenen Prozentwerte sind die Ausbeuten der Aldehyde 1 bis 4 beim jeweils angegebenen Reaktionsdruck.

Da die Aldehyde 1 und 2 direkt aus 1-Octen gebildet werden, während die Aldehyde 3 und 4 nur durch vorherige Isomerisierung des 1-Octens zu 2-, 3- und 4-Octen entstehen können, kann man schließen, dass unter hohem Reaktionsdruck die Isomerisierung unterdrückt wird. Bei den hier betrachteten Versuchen ist der Druck der einzige im System veränderte Reaktionsparameter. Die unter Hochdruckbedingungen zunehmend unterdrückte Isomerisierung

der Olefine deutet darauf hin, dass der Reaktionspfad der Hydroformylierung aus kinetischen Gründen gegenüber der Isomerisierung unter hohem Druck bevorzugt ist. Der erste Schritt bei beiden möglichen Reaktionen ist zunächst die Koordination des Olefins an das Rhodium. Für diese assoziative Elementarreaktion ist ein negatives Aktivierungsvolumen anzunehmen. In einem nachfolgenden Reaktionsschritt wird aus dem Rhodium-Olefin-Komplex in beiden Fällen ein  $\sigma$ -Alkyl-Komplex gebildet. Die Hydroformylierung erfordert nun eine Insertion von CO in die Rh-C-Bindung, die Isomerisierung hingegen die Verschiebung der Position der Rh-C-Bindung innerhalb der C-C-Kette des Olefins. Man kann vermuten, dass das Aktivierungsvolumen für die Isomerisierung aufgrund der nun nicht mehr terminalen Bindung des  $\alpha$ -Olefins größer ist als jenes für die Insertion des CO in die Rh-C-Bindung des Olefins aufzuwendende Volumen. Dadurch würde die Hydroformylierung unter hohem Druck im Fall der  $\alpha$ -Olefine gegenüber der Isomerisierung bevorzugt (Schema 5).<sup>16</sup>



**Schema 5:** Reaktionspfade der Isomerisierung und Hydroformylierung

Ein Einfluss hoher Reaktionsdrücke auf die Produktverteilung wird auch bei der Hydroformylierung von 1-Octen in THF als Lösungsmittel gefunden (Tab. 5).

<sup>16</sup> Als Grundlage für die mechanistischen Betrachtungen dienen die Reaktionsmechanismen für die Hydroformylierung von HECK und BRESLOW<sup>[39]</sup> (Co-Katalyse) bzw. WILKINSON<sup>[35]</sup> (Rh-Katalyse).

**Tab. 5:** Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in THF<sup>17</sup>

| Druck [bar] | Reaktor | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|---------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 35          | A       | 0,3   | 3,1   | 32,6  | 60,8  | 0,5       | 1,1                | 1,9   | 96,7         | 100,0      | 20,0               |
| 5100        | B       | 0,0   | 0,0   | 18,7  | 38,2  | 1,0       | 1,8                | 2,0   | 57,0         | 59,7       | 18,0               |

$\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kat.: **8**, Werte aus GC/MS

Vergleicht man verschiedene, in einem größeren Druckbereich in Dichlormethan durchgeführte Reaktionen genauer, so zeigt sich neben einer Änderung der Produktverteilung (Tab. 6) auch eine Zunahme der *TON* und *TOF* mit zunehmendem Reaktionsdruck (Tab. 7). Dabei wird deutlich, dass die unterschiedliche experimentelle Vorgehensweise in den beiden Reaktoren A und B zwar einen direkten Vergleich der Produktselektivitäten, nicht jedoch der Katalysatoraktivität erlaubt. Bei einer Druckerhöhung von 400 auf 5000 bar beobachtet man eine Vervierfachung der *TON* und eine Steigerung der *TOF* von 21 h<sup>-1</sup> auf 58 h<sup>-1</sup>.

**Tab. 6:** Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei verschiedenen Drücken

| Druck [bar] | Reaktor | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|---------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | A       | 3,2   | 7,9   | 37,0  | 51,3  | 0,0       | 0,1                | 1,4   | 99,4         | 99,5       | 4,0                |
| 400         | B       | 0,5   | 1,0   | 14,9  | 32,2  | 0,0       | 38,2               | 2,2   | 48,6         | 86,8       | 5,0                |
| 5000        | B       | 0,0   | 0,0   | 29,0  | 35,4  | 0,0       | 3,4                | 1,2   | 64,4         | 67,8       | 7,5                |

$\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

**Tab. 7:** *TON* und *TOF* für Hydroformylierungsversuche bei verschiedenen Drücken

| Druck [bar] | Reaktor | Temperatur [°C] | TON | TOF [h <sup>-1</sup> ] |
|-------------|---------|-----------------|-----|------------------------|
| 70          | A       | 70              | 242 | 54                     |
| 400         | B       | 70              | 106 | 21                     |
| 5000        | B       | 70              | 436 | 58                     |

Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Bei vergleichenden Betrachtungen von Versuchen, die unter verschiedenen Drücken in Reaktor B durchgeführt worden sind, findet man eine Abhängigkeit des n / i-Verhältnisses vom Druck (Abb. 13). Bei steigendem Druck ist unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen

<sup>17</sup> Die höheren Ausbeuten in Reaktor A gegenüber den Ausbeuten in Reaktor B erklären sich durch die geänderten Reaktionsbedingungen bei der Versuchsdurchführung in den jeweiligen Reaktoren, insbesondere bezogen auf die fehlende Durchmischung der Reaktionslösung in Reaktor B.

eine Verminderung des Anteils an linearem Aldehyd **1** gegenüber dem verzweigten Aldehyd **2** zu erkennen. Das n / i-Verhältnis der Produktmischungen der Versuche bei bis zu 1500 bar ist höher als der Anteil in den Produktmischungen der Versuche bei über 4000 bar. Einzelne Versuche weichen stärker vom Mittelwert ab, wobei die abnehmende Tendenz jedoch signifikant ist.<sup>18</sup>

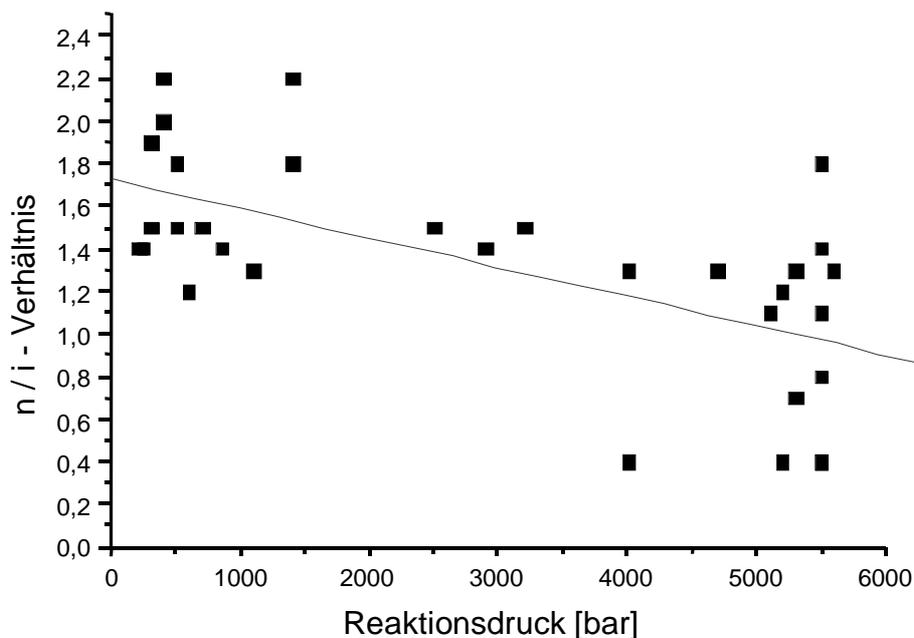


Abb. 13: Verminderung des n / i –Verhältnisses mit steigendem Reaktionsdruck (alle Versuche:  $\vartheta = 70\text{ °C}$ )

### 2.2.5 Einfluss der Temperatur

Um einen möglichen Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen ermitteln zu können, wurden Versuche bei variabler Temperatur und jeweils konstantem Druck durchgeführt.

Es zeigt sich, dass sich die Produktverteilung, insbesondere das n / i-Verhältnis, nicht signifikant ändert (Tab. 8). Lediglich die Menge der gebildeten Isomere des 1-Octens steigt mit zunehmender Temperatur deutlich an, was an steigenden Umsätzen bei annähernd konstanten Ausbeuten erkennbar ist. Eine Hydroformylierung der in der Lösung vorliegenden isomeren Olefine 2-, 3- und 4-Octen zu den entsprechenden Aldehyden **3** und **4** wird bei den Versuchen unter hohem Druck in Reaktor B auch bei niedrigeren oder höheren Temperaturen als  $70\text{ °C}$  nicht beobachtet.

<sup>18</sup> Die Berechnung der Regressionsgeraden im Diagramm erfolgte mit der Software Microcal Origin 6.0.

**Tab. 8:** Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei 5000 bar in Reaktor B

| Temp. [°C] | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 50         | 0,0   | 0,0   | 27,1  | 32,3  | 0,0       | 1,5                | 1,2   | 59,4         | 60,9       | 38,0               |
| 70         | 0,0   | 0,0   | 29,0  | 35,4  | 0,0       | 3,4                | 1,2   | 64,4         | 67,8       | 7,5                |
| 90         | 0,0   | 0,0   | 24,5  | 32,9  | 0,0       | 8,6                | 1,3   | 57,4         | 66,0       | 6,5                |

p = 5000 bar, Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Unterschiede zeigen sich in den Umsatzraten: vergleicht man die *TON* und *TOF* für die Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen, findet man höhere Werte bei erhöhten Temperaturen (Tab. 9). So steigt die *TOF* bei den Versuchen bei 5000 bar mit von 50 auf 90 °C ansteigender Temperatur von 12 h<sup>-1</sup> auf 83 h<sup>-1</sup> an.<sup>19</sup>

**Tab. 9:** *TON* und *TOF* für Hydroformylierungen unter hohem Druck bei verschiedenen Temperaturen

| Druck [bar] | Temperatur [°C] | TON | TOF [h <sup>-1</sup> ] |
|-------------|-----------------|-----|------------------------|
| 5200        | 50              | 444 | 12                     |
| 5200        | 70              | 436 | 58                     |
| 5100        | 90              | 540 | 83                     |

Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

### 2.2.6 Lösungsmittelfreie Hydroformylierung von 1-Octen

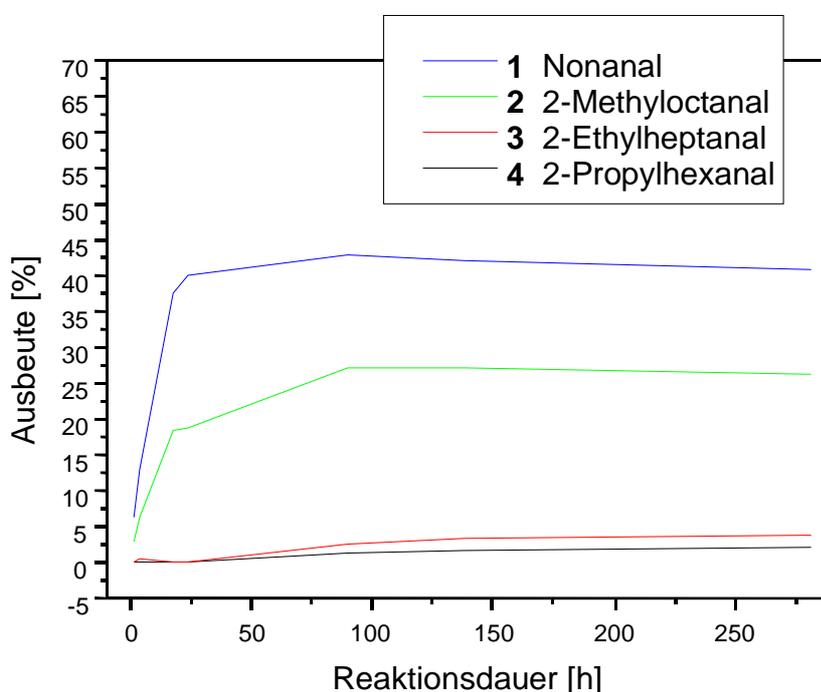
Eine Reaktionsdurchführung, bei der das umzusetzende Olefin als Solvens fungiert, ohne Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels, bietet Vorteile, die insbesondere bei einer industriellen Anwendung von Bedeutung sind. So lässt sich beispielsweise die für das Aufheizen und spätere Abtrennen des Lösungsmittels erforderliche Energie einsparen. Zu diesen ökonomischen lassen sich noch weitere, auch ökologisch begründete Argumente anführen, die die Arbeit an einem lösungsmittelfreien Reaktionssystem motivieren. Zudem lassen sich durch die Versuche Aussagen über die Langzeitstabilität und die Aktivität des Katalysators gewinnen.

1-Octen wird ohne zusätzliches Lösungsmittel bei 70 °C und 45 bar hydroformyliert. Hierzu wird der Katalysator **7** in 1-Octen gelöst bzw. suspendiert und in Reaktor A überführt. Um eine in jedem Fall ausreichende Synthesegasmenge bereitstellen zu können, wird als Vorrats-

<sup>19</sup> Dieser Anstieg entspricht etwa der empirischen van't-Hoff-Regel<sup>[40]</sup>, nach der sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Temperaturanstieg von 10 °C verdoppelt bis verdreifacht.

gefäß eine 10 l-Gasflasche mit einem Restdruck von 45 bar verwendet. Über einen Zeitraum von mehr als 10 Tagen werden Proben entnommen und mittels GC/MS analysiert.

Es bilden sich alle vier Aldehyde **1** bis **4**, die nach Isomerisierung von 1-Octen erhalten werden können. Die gefundene Isomerenverteilung entspricht in etwa der auch unter anderen Bedingungen (d.h. beispielsweise in Dichlormethan als Lösungsmittel) gefundenen Produktverteilung (Abb. 14, Tab. 10), wobei die Bildung der Aldehyde **3** und **4** hier gegenüber Versuchen bei Standardreaktionsbedingungen in Dichlormethan vermindert ist. Das n / i-Verhältnis stellt sich auf einen Wert von 1,6 ein. Der Anteil isomerisierter, aber nicht hydroformylierter Octene ist deutlich höher als beim Vergleichsversuch in Dichlormethan.



**Abb. 14:** Produktverteilung der lösungsmittelfreien Hydroformylierung im zeitlichen Reaktionsverlauf

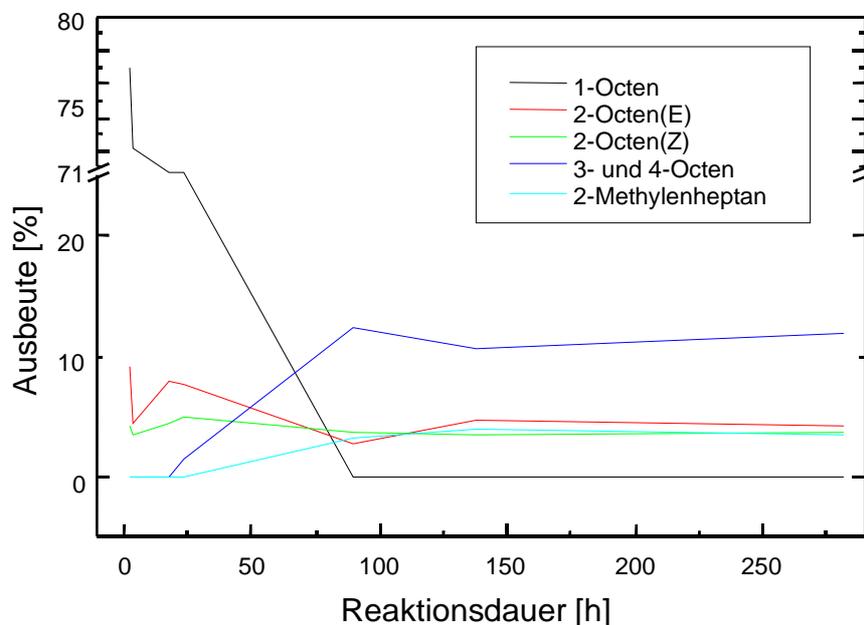
**Tab. 10:** Produktverteilung der lösungsmittelfreien Hydroformylierung von 1-Octen nach 282 h

| Lösungsmittel                                  | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 1-Octen <sup>(a)</sup>                         | 2,3          | 3,7          | 26,4         | 41,0         | 0,0       | 23,2               | 1,6   | 73,4         | 100,0      | 282                |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>(b)</sup> | 3,5          | 9,1          | 37,2         | 49,1         | 0,0       | 0,6                | 1,3   | 98,8         | 99,4       | 16,5               |

a)  $\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 45\text{ bar}$ , Kat.: **7**, LM: 1-Octen, Werte aus GC/MS nach 282 h

b)  $\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 70\text{ bar}$ , Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS nach 16,5 h

Diese Zunahme der Menge an isomerisierten Olefinen (2-, 3- und 4-Octen) wird einhergehend mit der raschen Abnahme der Menge an 1-Octen beobachtet (Abb. 15). Ab einer Reaktionsdauer von 90 h wird außerdem 2-Methylenheptan gebildet (bis zu 4 %).<sup>20</sup>



**Abb. 15:** Mengenverteilung von 1-Octen und der isomerisierten Octene bei der lösungsmittelfreien Hydroformylierung

Es treten weiterhin, insbesondere nach längerer Reaktionszeit, auch Alkohol- und Säurederivate auf: Es werden bis zu 0,6 % 2-Methyloctansäure und bis zu 1,5 % 1-Nonansäure nachgewiesen, die aus den Aldehyden **2** bzw. **1** durch Oxidation entstehen. Da das in die Reaktion eingesetzte 1-Octen vorher über Calciumhydrid getrocknet und destilliert worden ist, stammt der für die Oxidation benötigte Sauerstoff mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Synthese-

<sup>20</sup> Aufgrund der großen Mengen an Aldehyden in den Probelösungen werden die Signale für die Aldehyde **3** und **4** in einigen GC/MS-Spektren manchmal vom Signal von Aldehyd **2** verdeckt. Außerdem sind die aus den Integralflächen ermittelten Verhältnisswerte nicht als außerordentlich genau zu betrachten, weil die ermittelten Werte durch die Sättigung des Massenspektrometers verfälscht werden können. Zusätzlich ist noch eine Ungenauigkeit der Meßwerte durch Fehler bei der Probennahme und –aufbereitung zu berücksichtigen, für eine Abschätzung des Reaktionsverlaufs sind die Daten jedoch hinreichend genau. Es werden bei Vergleichsmessungen mit in Dichlormethan verdünnten Proben ähnliche Werte ermittelt, mit Abweichungen der Ausbeuten von jeweils weniger als 8 % (relativ).

gasmisch.<sup>21</sup> Das n / i-Verhältnis der entstandenen Säuren liegt im Bereich von 2,4 bis 3,1 und liegt somit höher als das entsprechende Verhältnis der Aldehyde. Nonanal **1** als linearer Aldehyd scheint demzufolge leichter oxidierbar zu sein als der entsprechende verzweigte Aldehyd **2**.

Es finden sich nach längerer Reaktionszeit (100 bis 150 h) im Produktgemisch bis zu 1,4 % an Heptadecanonen (als Isomergemisch). Diese C<sub>17</sub>-Ketone werden durch C,C-Verknüpfung von zwei Octeneinheiten, verbunden mit einem Hydroformylierungsschritt, gebildet.<sup>22</sup>

Eine graphische Darstellung der in Tab. 11 verzeichneten Ausbeuten und Umsätze zeigt Abb. 16. Nach einer Reaktionsdauer von 90 h wird keine weitere Steigerung der Ausbeute auf höhere Werte als 74 % beobachtet. Der Umsatz beträgt zu diesem Zeitpunkt 100 %, da die Gesamtmenge des in die Reaktion eingesetzten 1-Octens isomerisiert und hydroformyliert worden ist.

**Tab. 11:** Ausbeuten, Umsätze, TON und TOF der lösungsmittelfreien Hydroformylierung

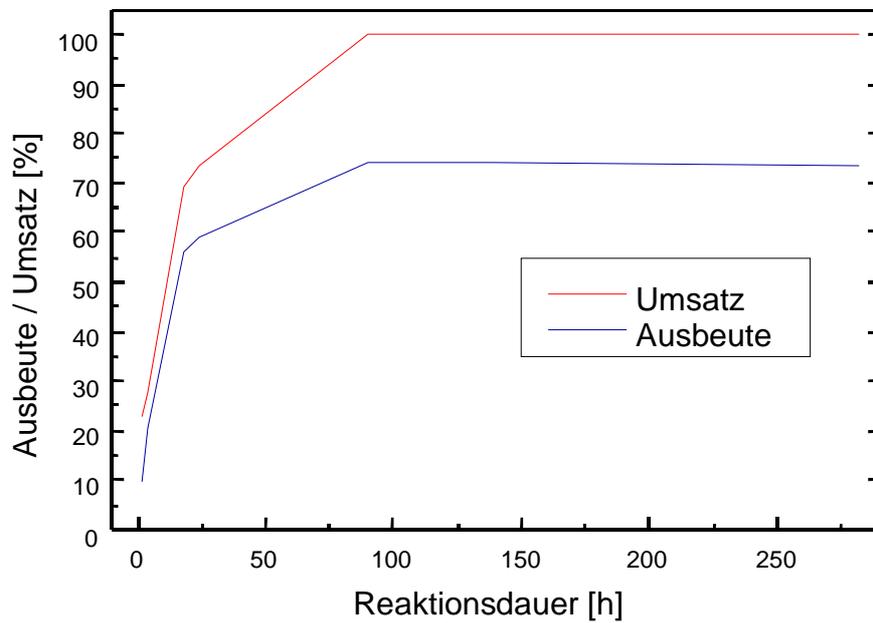
| Reaktionszeit<br>[h] | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | n <sub>Aldehyde</sub><br>[mmol] | TON   | TOF<br>[h <sup>-1</sup> ] |
|----------------------|-----------------|---------------|---------------------------------|-------|---------------------------|
| 2,0                  | 9,8             | 23,1          | 75,1                            | 12400 | 6175                      |
| 4,0                  | 20,2            | 27,9          | 90,7                            | 15000 | 3729                      |
| 18,0                 | 56,2            | 69,1          | 224,6                           | 37000 | 2052                      |
| 24,0                 | 59,3            | 73,5          | 238,9                           | 39000 | 1637                      |
| 90,0                 | 73,8            | 100,0         | 325,0                           | 53000 | 594                       |
| 138,0                | 74,2            | 100,0         | 325,0                           | 53000 | 387                       |
| 282,0                | 73,4            | 100,0         | 325,0                           | 53000 | 190                       |

$\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 45\text{ bar}$ , Kat.: **7**, LM: 1-Octen, Werte aus GC/MS

Konzentration des Katalysators: 6,079  $\mu\text{mol} / 50\text{ ml}$  Lösung, Stoffmenge 1-Octen: 0,325 mol (entspricht 50 ml)

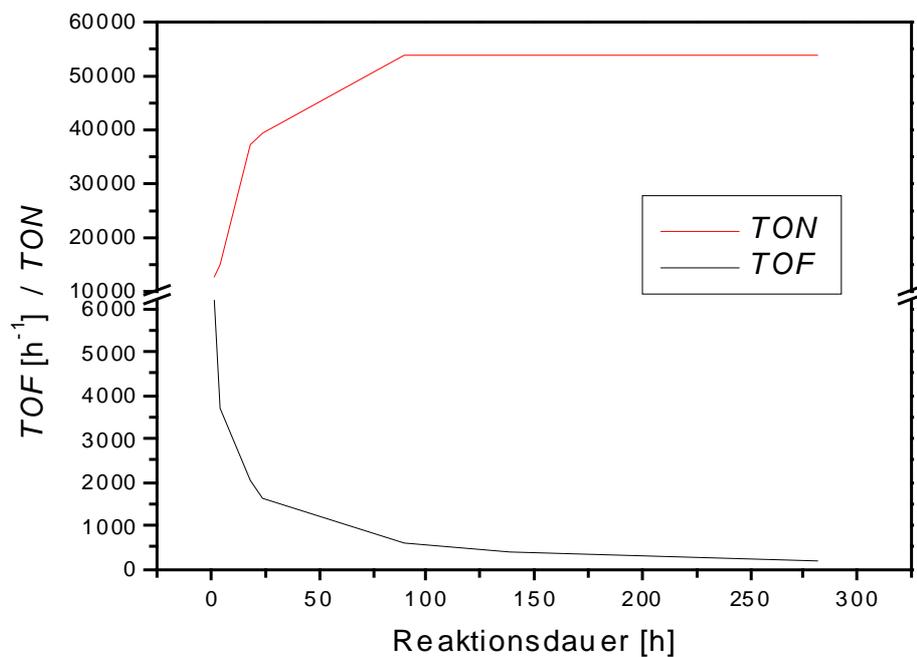
<sup>21</sup> Eine einfache Abschätzung zeigt, dass eine O<sub>2</sub>-Menge von 190 ppm nötig ist, um die Säuren in der gefundenen Menge aus den Aldehyden zu generieren. Das eingesetzte Gas ist zwar von hoher Reinheit, es enthält aber rechnerisch aufgrund der großen Gasmenge (großes Vorratsgasvolumen von 10 l, hoher Druck von 45 bar) bis zu 3000 ppm, also eine ausreichende Menge an O<sub>2</sub>.

<sup>22</sup> Bei diesem Versuch sind im GC/MS auch die Verunreinigungen des 1-Octen aufgrund der großen Gesamtstoffmenge gut zu erkennen. So tritt zum Beispiel eine geringe, aber gut identifizierbare Menge 1-Decen auf. Dieses wird ebenso wie 1-Octen, wenn auch langsamer, zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt.



**Abb. 16:** Ausbeuten und Umsätze bei der lösungsmittelfreien Hydroformylierung von 1-Octen

Den zeitlichen Verlauf von *TON* und *TOF* veranschaulicht Abbildung 17.



**Abb. 17:** *TON* und *TOF* der lösungsmittelfreien Hydroformylierung

Aus Tabelle 11 bzw. Abbildung 17 ergibt sich die maximale *TON* zu 53000, die nach 90 Stunden erreicht wird. Das ist der aufgrund der vorgelegten Menge an 1-Octen der mit der eingesetzten Katalysatormenge maximal erzielbare Wert. Die *TOF* sinkt von  $6175 \text{ h}^{-1}$  ab und beträgt  $600 \text{ h}^{-1}$  nach einer Reaktionsdauer von 90 h bei einem Umsatz von 100%.<sup>23</sup>

### 2.2.7 Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems

Um nachzuweisen, ob das Katalysatorsystem **7** geeignet ist, auch *TON*-Werte  $> 230$  zu erreichen (vgl. Kap. 2.2.3), muss entweder das Substrat-/Katalysator-Verhältnis<sup>24</sup> erhöht (vgl. lösungsmittelfreie Hydroformylierung von 1-Octen, Kap. 2.2.6), oder das Katalysatorsystem nach der Umsetzung zurückgewonnen und erneut in die Reaktion eingesetzt werden.

Für die Rezyklierungsversuche wird die Produktlösung des ersten Versuchs aufgefangen und im Rotationsverdampfer eingengt. Das Lösungsmittel wird dabei verdampft, zurück bleiben nur der Katalysator (als fester Rückstand) und eine Restmenge der Reaktionsprodukte (als ölige Flüssigkeit). Mit diesem zurückgewonnenen Katalysatorgemisch wird wiederum eine Eduktlösung bereitet und in Reaktor A erneut eingesetzt.

Die *TON*-Werte (Tab. 12, Abb. 18) sind jeweils durch den vollen Umsatz der zugegebenen Substratmenge und die eingesetzte Katalysatormenge bestimmt. Für den ersten Versuch ist dieser Wert durch die Einwaage zu ermitteln. Für alle weiteren Versuche sind nur die Einwaagen an Substrat zugänglich, deshalb muss die Annahme, dass die gesamte Katalysatormenge rückgewonnen und wieder eingesetzt werden kann, in die Berechnung einfließen.<sup>25</sup> Aus den hieraus gewonnenen *TON*-Werten können wiederum die *TOF*-Werte ermittelt werden.

---

<sup>23</sup> Die *TON* erhöht sich ab diesem Zeitpunkt nicht mehr, die *TOF*-Werte werden hingegen kleiner, da die Gesamtreaktionsdauer in die Berechnung der *TOF* eingeht. Die sich rein rechnerisch ergebende weitere Abnahme auf einen Wert von  $170 \text{ h}^{-1}$  beruht daher nur auf der ohne weiteren Umsatz weiter fortschreitenden Zeit und ist somit ohne physikalische Bedeutung.

<sup>24</sup> Bei der Mehrzahl der Versuche wurde bewusst eine relativ hohe Katalysatormenge gewählt, um bei niedrigen Temperaturen in einem überschaubaren Zeitrahmen einen vollständigen Umsatz erzielen zu können.

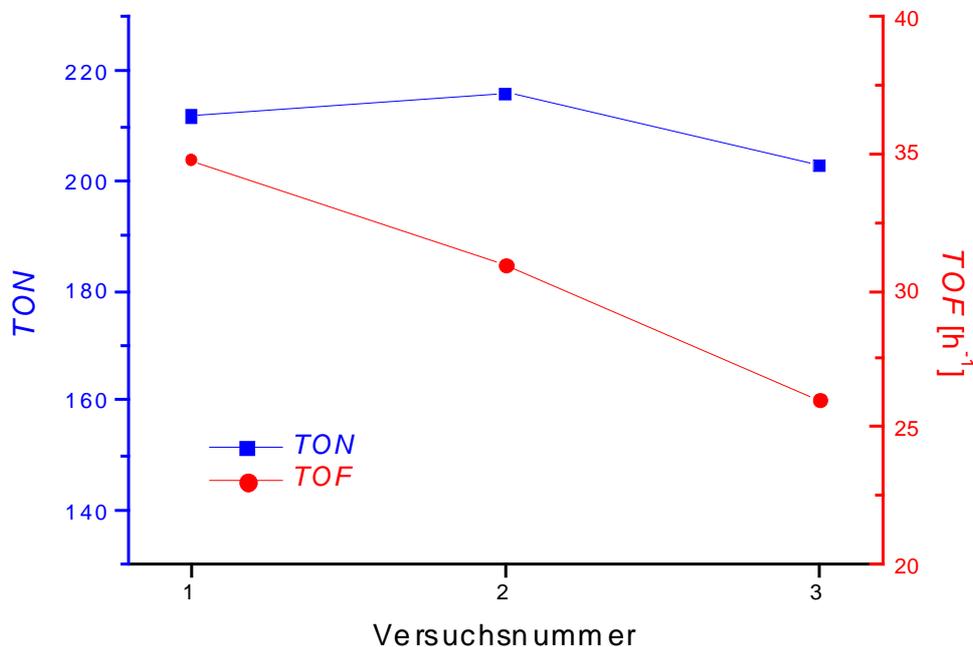
<sup>25</sup> Das ist durch die Arbeitsweise gewährleistet. Es wird jedoch an der Luft gearbeitet, um einen eventuell vorhandenen Einfluss von Luftsauerstoff auf den Katalysator nachweisen zu können (beispielsweise Desaktivierung).

Tab. 12: Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems 7 bei 70 bar Reaktionsdruck in Reaktor A

| Versuchsnummer | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | n / i | 1-Octen [%] | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] | TON | TOF [h <sup>-1</sup> ] |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------------|------------|--------------------|-----|------------------------|
| 1              | 2,2   | 6,3   | 37,0  | 54,5  | 1,5   | 0,0         | 100,0        | 100,0      | 6,1 h              | 212 | 35                     |
| 2              | 1,9   | 6,7   | 36,1  | 55,3  | 1,5   | 0,0         | 100,0        | 100,0      | 7,0 h              | 216 | 31                     |
| 3              | 2,3   | 7,5   | 35,3  | 54,9  | 1,6   | 0,0         | 100,0        | 100,0      | 7,8 h              | 203 | 26                     |

$\vartheta = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 70\text{ bar}$ , Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Aus Tabelle 12 ist ersichtlich, dass die Umsatz- und Ausbeutezahlen nach zweifacher Rezyklierung bei 100 % liegen. Abbildung 18 zeigt, dass die *TOF* aufgrund der sich verlängernden Reaktionsdauer von 35 auf 26 sinkt, während der Wert für die *TON* annähernd konstant bleibt.<sup>26</sup> Die Selektivität zu den Aldehyden liegt, innerhalb der experimentellen Genauigkeit, bei > 99 %. Die Produktverteilung unter den Aldehyden ändert sich nicht signifikant, und das n / i-Verhältnis bleibt deshalb ebenfalls annähernd gleich.

Abb. 18: *TON* / *TOF* der Versuchsreihe zur Rezyklierbarkeit des Katalysatorsystems 7

<sup>26</sup> Es tritt keine vollständige Desaktivierung des Katalysators durch Luftsauerstoff oder Spuren von Wasser ein, obwohl die Lösungen während der Aufarbeitung mehrfach offen an der Luft gehandhabt worden sind.

Aus dieser Versuchsreihe lässt sich der Schluss ziehen, dass das verwendete Katalysatorsystem auch bei nicht-inerter Handhabung mehrfach verwendet werden kann. Die Rückgewinnung des Katalysators durch Eindampfen der Reaktionslösung ist hier jedoch eine nur eingeschränkt praktikable Methode, da Reste an Reaktionsprodukten auf diese Weise nicht entfernt werden können.

### 2.2.8 Optimierung des Katalysatorsystems und Zusatz verschiedener Donorliganden

Vergleichende Hydroformylierungsversuche wurden zunächst mit dem Wilkinson-Katalysator **6** in Benzol und THF als Lösungsmittel durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der bewusst relativ niedrig gewählten Reaktionstemperatur von 65 °C auch in Benzol gering ist (Tab. 13). Zudem treten trotz milder Reaktionsbedingungen nachweisbare Mengen der Hydrierungsprodukte Octan (bis zu 2,2 %) und Alkohole (bis zu 0,5 %) auf. Es wird keine nennenswerte Isomerisierung des 1-Octens beobachtet. Demzufolge werden nur die beiden Aldehyde **1** und **2** gebildet, die ohne Isomerisierungsschritt direkt aus 1-Octen entstehen. Das n / i-Verhältnis der Aldehyde beträgt hierbei 2,2 bis 2,5.

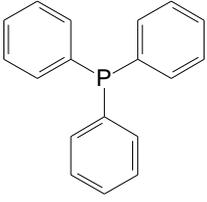
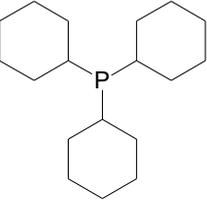
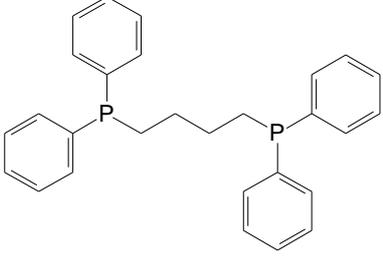
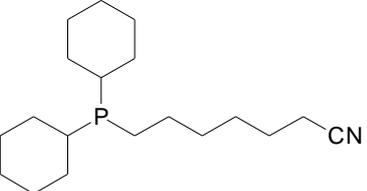
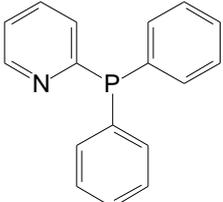
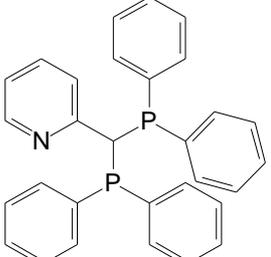
**Tab.13:** Hydroformylierung von 1-Octen in Benzol und THF unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators **6**

| Lösungsmittel | Druck [bar] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|---------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| THF           | 20          | 0,0          | 0,0          | 0,6          | 1,6          | 1,2       | 0,3                | 2,5   | 2,2          | 4,0        | 2,5                |
| Benzol        | 40          | 0,0          | 0,0          | 10,4         | 22,7         | 2,2       | 1,1                | 2,2   | 33,1         | 37,0       | 16,5               |

$\vartheta = 65\text{ °C}$ , Kat.: **6**, Werte aus GC/MS

Um zu prüfen, wie die Aktivität des Katalysators und die Produktverteilung der Aldehyde durch die Wahl der Liganden beeinflussbar sind, wurden in-situ Katalysatoren aus  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$  (**8a**) und verschiedenen Phosphanen als Coliganden generiert, die in der Arbeitsgruppe zur Verfügung standen. Hierbei handelte es sich um monodentate, chelatisierende und hemilabile Phosphane, die jeweils im Rhodium-/Phosphan-Verhältnis von 1 : 3 eingesetzt wurden (Tabelle 14). Die Versuche wurden bei 65 °C und 24 bis 70 bar, zum Teil auch bei 5100 bar durchgeführt.

Tab. 14: Übersicht über die als Coliganden in der Hydroformylierung eingesetzten Phosphane 9 bis 14

| Verbindung                               |                                                                                      | Nr. |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Triphenylphosphan                        |    | 9   |
| Tricyclohexylphosphan                    |    | 10  |
| 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan          |   | 11  |
| Dicyclohexylphosphinoheptansäurenitril   |  | 12  |
| 2-(Diphenylphosphino)-pyridin            |  | 13  |
| 2-[Bis(diphenylphosphino)methyl]-pyridin |  | 14  |

Bei der Kombination von **8a** und Triphenylphosphan **9** (Tab. 15) als Coligand zu einem dem Wilkinson-Katalysator **6** ähnlichen System werden hohe Ausbeuten bereits bei niedrigen Temperaturen und Drücken erhalten (64 °C, 24 bar). Ein Teil des eingesetzten 1-Octens wird bei der Reaktion isomerisiert. Auch hier treten, allerdings in relativ geringen Mengen, Octan (bis zu 0,5 %) und Nonanol (bis zu 1,7 %) auf. Das n / i-Verhältnis ist mit 1,9 im Vergleich zu den Versuchen mit Katalysator **6** etwas vermindert.

Bei Umsetzung unter hohem Druck (5100 bar) ist die Isomerisierung des 1-Octen fast vollständig unterdrückt. Neben dem Edukt 1-Octen wird auch 2-Octen gefunden, das jedoch nicht hydroformyliert wird. Als Nebenprodukt tritt Octan auf (1 %). Das n / i-Verhältnis ist im Vergleich zum Versuch bei 24 bar nicht signifikant verändert und liegt bei 2,0. Die verringerte Ausbeute im Vergleich zum Niederdruckversuch resultiert aus den bereits beschriebenen anderen Versuchsbedingungen in Reaktor B, insbesondere der fehlenden Durchmischung der Reaktionslösung.

**Tab. 15:** Hydroformylierung in THF mit **9** als Coligand

| Druck [bar] | Temp. [°C] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 24          | 64         | 0,3          | 3,1          | 32,6         | 60,8         | 0,5       | 1,1                | 1,9   | 96,7         | 100,0      | 20,0               |
| 5100        | 60         | 0,0          | 0,0          | 18,7         | 38,2         | 1,0       | 6,4                | 2,0   | 57,0         | 59,7       | 18,0               |

Kat.: **8a** / **9** = 1 : 3, LM: THF, Werte aus GC/MS

Die Verwendung von Tricyclohexylphosphan **10** (Tab. 16) als Coligand führt zu hohen Ausbeuten, und es sind nur Spuren von 2-Octen beobachtbar (keine signifikante Isomerisierung von 1-Octen auch bei geringen Reaktionsdrücken). Octan kann in geringen Mengen (0,5 %) nachgewiesen werden. Das n / i-Verhältnis ist gegenüber den Versuchen mit **9** als Coligand auf 1,2 verringert.

**Tab. 16:** Hydroformylierung in THF mit **10** als Coligand

| Druck [bar] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 38          | 0,0          | 0,0          | 42,3         | 51,4         | 0,5       | 0,2                | 1,2   | 93,7         | 94,4       | 19,0               |

$\vartheta = 56$  °C, Kat.: **8a** / **10** = 1 : 3, LM: THF, Werte aus GC/MS

Setzt man 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan **11** als Coligand ein (Tab. 17), so wird eine niedrigere Aktivität und ein höheres n / i-Verhältnis (2,6) gefunden. Bemerkenswert ist neben der nur geringen Isomerisierung des 1-Octens (2-Octen: 1,2 %) die hohe Selektivität des Kataly-

satorsystems, da mittels GC/MS-Analytik keinerlei Nebenprodukte beobachtbar sind. Es werden nur die Aldehyde **1** und **2** gefunden

**Tab. 17:** Hydroformylierung in THF mit **11** als Coligand

| Druck [bar] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 66          | 0,0          | 0,0          | 5,0          | 12,8         | 0,0       | 1,2                | 2,6   | 17,8         | 19,0       | 15,0               |

$\vartheta = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kat.: **8a** / **11** = 1 : 3, LM: THF, Werte aus GC/MS

Mit Dicyclohexylphosphinoheptansäurenitril **12** hingegen wird eine signifikante Isomerisierung des 1-Octens beobachtet (Tab. 18). Das n / i-Verhältnis liegt bei 1,4. Die Ausbeuten sind nach geringer Reaktionsdauer bereits hoch, und Nebenprodukte (ausgenommen die isomerten Octene) sind nicht nachweisbar.

**Tab. 18:** Hydroformylierung in THF mit **12** als Coligand

| Druck [bar] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 64          | < 0,2        | 1,0          | 39,4         | 55,2         | 0,0       | 4,4                | 1,4   | 95,6         | 100,0      | 8,0                |

$\vartheta = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kat.: **8a** / **12** = 1 : 3, LM: THF, Werte aus GC/MS

Die Kombination von **8a** mit 2-(Diphenylphosphino)-pyridin **13** als Coligand (Tab. 19) zeigt innerhalb der Versuchsdauer von 15,5 h eine, wenn auch geringe, Aktivität nur bei der Olefinisomerisierung. Es wird weiterhin freies 1,5-Cyclooctadien **15** gefunden, das aus der Zersetzung des Präkatalysators stammt.<sup>27</sup>

**Tab. 19:** Hydroformylierung in THF mit **13** als Coligand

| Druck [bar] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | 0,0          | 0,0          | 0,0          | 0,0          | 0,0       | 1,0                | n.b.  | 0,0          | 1,0        | 15,5               |

$\vartheta = 72\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Kat.: **8a** / **13** = 1 : 3, LM: THF, Werte aus GC/MS

<sup>27</sup> Es sind Versuche ohne Substrat durchgeführt worden, um das Verhalten des Katalysators in der Reaktionsmischung unter CO/H<sub>2</sub>-Druck zu untersuchen. Auch hier lässt sich freies COD **15** nachweisen, das von CO aus dem Katalysatorkomplex verdrängt wird. Bei der Aufarbeitung von Reaktionslösungen mit hoher Katalysatorkonzentration lassen sich verschiedene Rhodiumcarbonylkomplexe isolieren, an denen jeweils zwei Phosphanliganden, aber keine COD-Liganden koordiniert sind.<sup>[41]</sup>

Auch beim Einsatz von 2-[Bis(diphenylphosphino)methyl]-pyridin **14** als Coligand (Tab. 20) erhält man ein Katalysatorsystem, das eine geringe Aktivität zeigt. Es treten neben den Aldehyden **1** und **2** verschiedene Alkohole und 1-Nonansäure (als Oxidationsprodukt) im Produktgemisch auf. 2-Octen wird in geringen Mengen gefunden, aber kein Octan.<sup>28</sup>

Tab. 20: Hydroformylierung mit **14** als Coligand

| Druck<br>[bar] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan<br>[%] | Isomere<br>Octene [%] | n / i | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | Reaktions-<br>dauer [h] |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------|-------------------------|
| 38             | 0,0          | 0,0          | 0,4          | 1,1          | 0,0          | 4,4                   | 2,6   | 1,5             | 5,9           | 17,0                    |

$\vartheta = 54$  °C, Kat.: **8a** / **14** = 1 : 3, LM: THF, Werte aus GC/MS

Ausgehend vom Katalysatorsystem **8** ( $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4 / 3 \text{PPh}_3$ ) lässt sich zusammenfassend festhalten, dass durch die Variation der hier als Coliganden in der Hydroformylierung eingesetzten Phosphane **10** bis **14** eine Verbesserung der Ergebnisse nur in Teilbereichen erzielt werden kann. Eine Kombination von Ausbeutesteigerung und erhöhter Selektivität bei gleichzeitiger Vermeidung von Neben- und Folgeprodukten ist nicht erreicht worden.

In den nachfolgenden Versuchen zur rhodiumkatalysierten Hydroformylierung wird deshalb wiederum auf **9** als Coligand zurückgegriffen, da es einen guten Kompromiss zwischen leichter Verfügbarkeit und Inertheit gegenüber Oxidation mit Luftsauerstoff darstellt, bei akzeptablen Resultaten in der Hydroformylierung, betreffend Ausbeuten und Selektivitäten. Es soll zudem kein zu hoch optimierter Katalysator eingesetzt werden, um auch kleine Unterschiede im Reaktionsverhalten beobachten zu können. Ein hochselektiver und hochreaktiver Katalysator könnte geringe, nur durch Variation der Reaktionsbedingungen hervorgerufene Effekte überdecken. Ein zu Versuchszwecken verwendetes Katalysatorsystem soll zudem in akzeptabler Zeit und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (70 °C) einen gut messbaren Umsatz bewerkstelligen können. Diese Forderungen können mit dem Katalysatorsystem **8a** / **9** im Verhältnis 1 : 3 gut erfüllt werden. Außerdem ist **9**, im Gegensatz zu **14**, unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil.<sup>29</sup>

<sup>28</sup> Zudem tritt eine Zersetzung des Phosphanliganden **14** auf, so dass auch ein Pyridincarboxaldehyd erhalten wird. Dieses Pyridincarboxaldehyd kann im Produktgemisch in großen Mengen nachgewiesen werden. Die Menge übersteigt sogar noch die Summe der aus 1-Octen resultierenden Aldehyde **1** und **2**. Dieser Katalysator ist demzufolge für die Hydroformylierung nur wenig geeignet, da er sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen noch vor Ende der Reaktion zersetzt.

<sup>29</sup> Die Stabilität von **9** bei der Hydroformylierung unter höheren Reaktionstemperaturen ist in der Literatur beschrieben.<sup>[42]</sup>

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche zum Auffinden eines geeigneten Katalysatorsystems wurden in THF durchgeführt. Bei der Verwendung von Toluol anstelle von THF erhält man beim Versuch, den Rhodium-Präkatalysator **8a** und das Phosphan **9** zu lösen, einen feinkristallinen gelben Niederschlag. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>30</sup> (Abb. 19) beweist, dass es sich bei dem in toluolischer Lösung erhaltenen Niederschlag um die Rhodiumverbindung  $\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$  (**7**) handelt.<sup>31</sup>

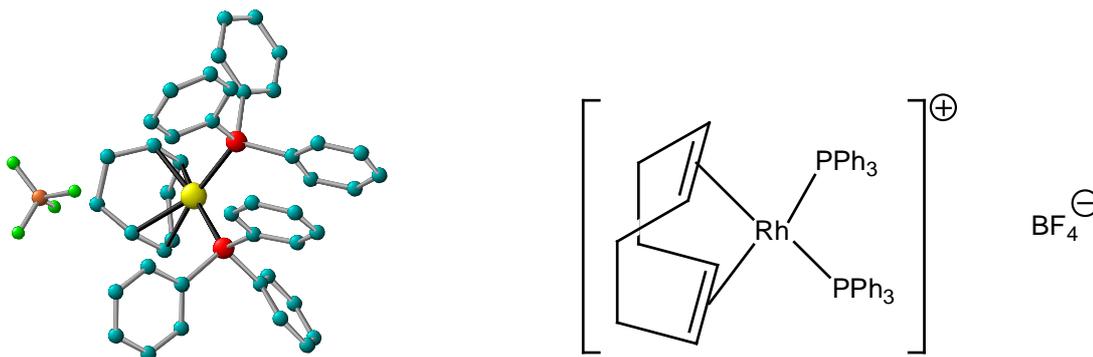


Abb. 19: Röntgenstrukturanalyse und Strukturformel von **7**

Dieser Komplex **7** entspricht in seinen katalytischen Eigenschaften (Tab. 21) in etwa dem in-situ-Katalysator **8**, es wird allerdings ein geringeres *n* / *i*-Verhältnis gefunden. Dieses ist vermutlich auf das verminderte Phosphan-/Rhodium-Verhältnis von 2 : 1 zurückzuführen (siehe auch Kapitel 2.2.9).

Tab. 21: Hydroformylierung mit in-situ-Katalysator  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4 / 3 \text{ PPh}_3$  (**8**) bzw.  $\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$  (**7**)

| Katalysator | Temp. [°C] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | <i>n</i> / <i>i</i> | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|---------------------|--------------|------------|--------------------|
| 8           | 71         | 0,2          | 2,5          | 27,6         | 67,6         | 0,0       | 1,0                | 2,5                 | 97,9         | 99,8       | 2,0                |
| 7           | 80         | 0,6          | 1,8          | 36,5         | 57,5         | 0,0       | 3,6                | 1,6                 | 96,4         | 100,0      | 2,0                |

p = 70 bar, LM: THF, Werte aus GC/MS

Bei Verwendung des Katalysators **7** in verschiedenen Lösungsmitteln (THF und Dichlormethan) zeigen sich nur geringe Unterschiede: In Dichlormethan werden größere Mengen der Aldehyde **3** und **4** beobachtet, das *n* / *i*-Verhältnis ist jedoch annähernd gleich (Tab. 22). Durch die erhöhte Reaktionstemperatur von 80 °C wird ein fast vollständiger Umsatz schon nach jeweils zwei Stunden erreicht.

<sup>30</sup> Die Daten der Röntgenstrukturanalyse befinden sich im Anhang, Kap. 5.2.

<sup>31</sup> Zur Darstellung von **7** aus **8** in toluolischer Lösung siehe Kap. 4.6.2.

**Tab. 22:** Hydroformylierungen von 1-Octen in THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Katalysatorsystem 7

| Lösungs-<br>mittel              | Druck<br>[bar] | Temp.<br>[°C] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan<br>[%] | Isomere<br>Octene [%] | n / i | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | Reaktions-<br>dauer [h] |
|---------------------------------|----------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------|-------------------------|
| THF                             | 70             | 80            | 0,6          | 1,8          | 36,5         | 57,5         | 0,0          | 3,6                   | 1,6   | 96,4            | 100,0         | 2,0                     |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 63             | 85            | 5,0          | 8,9          | 34,7         | 50,0         | 0,0          | 0,6                   | 1,4   | 98,8            | 99,7          | 2,0                     |

Kat.: 7, Werte aus GC/MS

### 2.2.9 Einfluss des Phosphan- / Rhodium-Verhältnisses

Wie in der Literatur<sup>[43,44]</sup> dokumentiert, ändert sich die Regioselektivität der Hydroformylierung mit dem Phosphorgehalt der Katalysatorlösung. Von Arylphosphanen als Coligand ist bekannt, dass das n / i-Verhältnis der Aldehyde ansteigt, wenn sich das Phosphan-/Rhodium-Verhältnis erhöht.

**Tab. 23:** Einfluss des Phosphan-/Rhodium-Verhältnisses auf die Hydroformylierung von 1-Octen

| Phosphan /<br>Rhodium | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan<br>[%] | Isomere<br>Octene [%] | n / i | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | Reaktions-<br>dauer [h] |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------|-------------------------|
| 0,0                   | 1,6          | 4,0          | 49,5         | 45,0         | 0,0          | 0,0                   | 0,9   | 100,0           | 100,0         | 16,0                    |
| 1,2                   | 1,5          | 3,9          | 46,8         | 47,8         | 0,0          | 0,0                   | 1,0   | 100,0           | 100,0         | 16,0                    |
| 2,0                   | 3,5          | 9,1          | 37,2         | 49,1         | 0,0          | 0,6                   | 1,3   | 98,8            | 99,4          | 16,5                    |
| 3,3                   | 0,0          | 0,0          | 19,6         | 40,3         | 0,0          | 2,3                   | 2,1   | 59,9            | 61,4          | 16,0                    |
| 4,1                   | 0,0          | 0,0          | 19,0         | 37,4         | 0,0          | 0,0                   | 2,0   | 56,3            | 56,3          | 16,0                    |
| 5,0                   | 0,0          | 0,0          | 14,3         | 22,8         | 0,0          | 0,0                   | 1,6   | 37,0            | 37,0          | 16,0                    |
| 12,0                  | 0,0          | 0,0          | 1,5          | 3,2          | 0,0          | 0,0                   | 2,1   | 4,6             | 4,6           | 16,0                    |

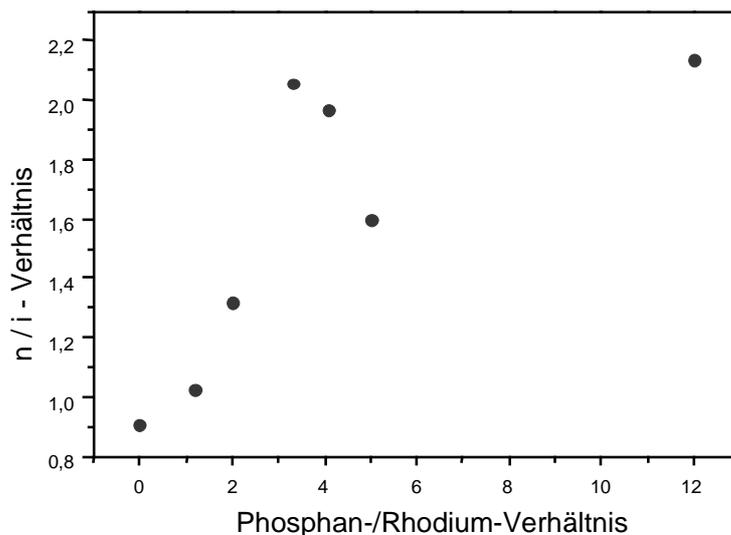
ϑ = 70 °C, p = 70 bar, Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

In den hier durchgeführten Versuchen (Tab. 23) wird eine Änderung der Selektivität beobachtet.<sup>32</sup> Zum einen wird die Bildung der Aldehyde **3** und **4**, die aus den isomerisierten Olefinen entstehen, bei erhöhtem Phosphorgehalt zurückgedrängt, so dass ab einem Phosphan-/Rhodium-Verhältnis von 3,3 : 1 die Aldehyde **3** und **4** schließlich nicht mehr nachweisbar sind. Zum anderen erhöht sich das n / i-Verhältnis auf einen Wert von 2,1 (P/Rh = 3,3) und

<sup>32</sup> Einzelne Versuche können nicht in die Auswertung einbezogen werden, da in Einzelfällen keine Ausbeute an Aldehyden erzielt worden ist. Diese Ergebnisse können auf fehlerhafte Versuchsdurchführungen, insbesondere auf mangelnde Gassättigung, oder apparative Probleme zurückgeführt werden.

erniedrigt sich bis auf 1,6 (P/Rh = 5). Bei P/Rh = 12 wird wieder ein n / i-Verhältnis von 2,1 gefunden.

Durch die bei hohem Phosphanüberschuss stark verringerten Ausbeuten (durch Blockierung von Koordinationsstellen am Katalysator durch Phosphanliganden) ist eine exakte Bestimmung des Isomerenverhältnisses erschwert. Eine graphische Darstellung der Messwerte zeigt Abbildung 20.



**Abb. 20:** Änderung des n / i-Verhältnisses bei steigendem Phosphan-/Rhodium-Verhältnis

### 2.2.10 Einfluss von Sauerstoff und Wasser

Eine Eduktlösung für die Hydroformylierung wurde mit nicht-inertem Lösungsmittel an der Luft bereit. Das Rühren der Lösung erfolgte ebenfalls an der Luft.<sup>33</sup> Es zeigte sich, dass das Katalysatorsystem **7** unempfindlich gegenüber dem Einfluss von Luftsauerstoff ist (Tab. 24), die Aktivität des Systems bleibt ebenso hoch wie beim Vergleichsversuch.

Bei Zugabe von Wasser zur Eduktlösung (sauerstofffrei, unter Argonatmosphäre) bildet sich ein Zweiphasengemisch aus, das auch nach der Umsetzung zweiphasig vorliegt. Die Reaktionslösung ist unter den Versuchsbedingungen mit Wasser gesättigt. Unter diesen Bedingungen verändert sich die Produktselektivität: Das n / i-Verhältnis steigt von 1,3 auf 1,8 an, der Anteil der Aldehyde **3** und **4** verringert sich, ähnlich wie bei steigendem Phosphangehalt der Reaktionslösung (Kap. 2.2.9). Eine verminderte Aktivität wird ebenfalls nicht beobachtet.

<sup>33</sup> Lediglich das Einfüllen der nun luftgesättigten Lösung in den Reaktor A erfolgt unter einem Argonstrom, um die Bildung von Knallgas im Reaktor nach der Zugabe von Synthesegas sicher zu verhindern.

Bei der Kombination beider Einflüsse (Sauerstoff- und Wasser im Reaktionsgemisch vorhanden) zeigt sich kein signifikanter Einfluss auf die Produktselektivität, auf das n / i-Verhältnis und auf die Aktivität.

**Tab. 24:** Hydroformylierung von 1-Octen unter Zugabe von Luftsauerstoff und Wasser

| O <sub>2</sub> -Gehalt [%] | H <sub>2</sub> O-Gehalt [%] | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|----------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 0                          | 0                           | 3,5          | 9,1          | 37,2         | 49,1         | 0,0       | 0,6                | 1,3   | 98,8         | 99,4       | 16,5               |
| (Spuren)                   | 0                           | 3,2          | 7,1          | 37,0         | 52,7         | 0,0       | 0,0                | 1,4   | 100,0        | 100,0      | 16,0               |
| 0                          | (Spuren)                    | 0,6          | 4,8          | 34,2         | 60,0         | 0,0       | 0,2                | 1,8   | 99,6         | 99,8       | 16,0               |
| (Spuren)                   | (Spuren)                    | 2,4          | 6,7          | 37,2         | 51,8         | 0,0       | 3,2                | 1,4   | 97,9         | 99,7       | 16,0               |
| (Spuren)                   | (Spuren)                    | 3,5          | 8,6          | 35,5         | 52,3         | 0,1       | 0,0                | 1,5   | 99,8         | 99,9       | 16,0               |

alle Versuche:  $\vartheta = 70$  °C, p = 52 - 70 bar, Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Die Ergebnisse belegen, dass eine inerte Arbeitsweise bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit **7** nicht zwingend notwendig ist. Das begünstigt dieses Katalysatorsystem gegenüber dem Wilkinson-Katalysator **6**, der gegenüber dem Einfluss von Luftsauerstoff unter Katalysebedingungen sehr empfindlich ist.<sup>[45]</sup>

### 2.2.11 Hydroformylierung unter Zugabe von Fremddgas

Es soll der Frage nachgegangen werden, inwiefern ein zusätzlich zur Reaktionsmischung dosiertes Fremddgas, das nicht direkt mit dem Substrat reagiert, die Produktverteilung bei der Hydroformylierung beeinflussen kann.

#### 2.2.11.1 CO<sub>2</sub> als Fremddgas

Wird dem verwendeten Synthesegasmisch ein Fremddgas zugesetzt, beispielsweise CO<sub>2</sub>, das bei der Hydroformylierung keine aktive Rolle spielt, so verändert sich die Produktverteilung der Aldehyde, unabhängig vom Druck, nur geringfügig (Tabelle 25). Das n / i-Verhältnis ist jeweils nicht signifikant verändert.

Tab. 25: Hydroformylierung von 1-Octen unter Zusatz von CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Drücken

| Druck [bar] | Reaktor | CO <sub>2</sub> -Anteil [%] | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|---------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | A       | 0,0                         | 3,5   | 9,1   | 37,2  | 49,1  | 0,0       | 0,6                | 1,3   | 98,8         | 99,4       | 16,5               |
| 48          | A       | 28,6                        | 4,3   | 8,1   | 35,5  | 51,6  | 0,0       | 0,0                | 1,5   | 99,6         | 99,7       | 16,0               |
| 5200        | B       | 0,0                         | 0,0   | 0,0   | 29,0  | 35,4  | 0,0       | 6,4                | 1,2   | 64,3         | 67,8       | 17,5               |
| 5200        | B       | 28,6                        | 0,0   | 0,0   | 47,8  | 52,2  | 0,0       | 0,0                | 1,1   | 100,0        | 100,0      | 16,0               |

$\vartheta = 65 - 70$  °C, Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Auffällig ist, dass in beiden Druckbereichen durch Zugabe von CO<sub>2</sub> jeweils höhere Ausbeuten erzielt werden als in den Vergleichsversuchen ohne Fremdgaszugabe. Ein möglicher durch Kohlendioxid hervorgerufener, promovierender Effekt wird in der Literatur für die Hydroformylierung in überkritischem CO<sub>2</sub> von ARAI et al.<sup>[46]</sup> beschrieben.<sup>34</sup> Eine signifikante Erhöhung von TON und TOF bei der Hydroformylierung von Alkylacrylaten in scCO<sub>2</sub> gegenüber der Umsetzung in organischen Lösungsmitteln wird von XIAO et al.<sup>[47]</sup> beschrieben. Für die Erklärung dieses Effekts werden spezifische Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz herangezogen. Es wird eine Stabilisierung des Rhodiumkomplexes durch CO<sub>2</sub>-Koordinierung an das Rh-Zentrum und an den Carbonylsauerstoff des am Rhodium gebundenen Aldehyds postuliert (Abb. 21).

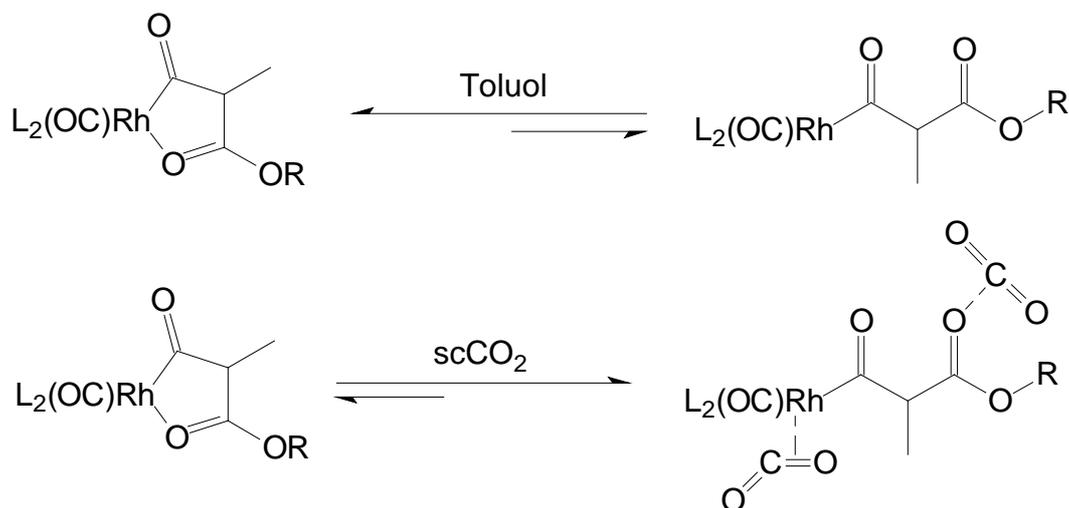


Abb. 21: Stabilisierung des Rhodiumkomplexes durch das Lösungsmittel scCO<sub>2</sub><sup>[47]</sup>

Bei den hier im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen handelt es sich nicht um Lösungen in überkritischem CO<sub>2</sub>, bedingt durch die Mengenverhältnisse der beteiligten Sub-

stanzen. Das System kann aufgrund des CO<sub>2</sub>-Anteils aber als „expandiertes Lösungsmittel“<sup>35</sup> beschrieben werden.<sup>[48,49]</sup> Die Steigerung der Ausbeute in den Versuchen in Reaktor A konnte wegen des hohen Ausgangswerts von 98,8 % nur geringfügig ausfallen. Bei den in Reaktor B durchgeführten Versuchen unter hohen Drücken konnte dagegen eine signifikante Steigerung der Ausbeuten erzielt werden.<sup>36</sup>

In den Hydroformylierungsexperimenten im Rahmen dieser Arbeit kann, folgt man den vorangegangenen Erklärungen, mehr Synthesegas in die Lösung gelangen, wodurch Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeiten, und damit die beobachteten höheren Ausbeuten erklärt werden können. Das Lösungsmittel wird dann als CO<sub>2</sub>-expandiertes Dichlormethan betrachtet, das in Reaktor A bei 70 bar vorliegt. In Reaktor B befindet sich ebenfalls CO<sub>2</sub>-expandiertes Dichlormethan, wenn auch bei höheren Drücken, allerdings ohne zusätzlichen Gasraum, da nur die flüssige Phase der gasgesättigten (und CO<sub>2</sub>-expandierten) Eduktlösung komprimiert wird.

### 2.2.11.2 Argon als Fremdgas

Mit Argon als Fremdgas ist im Versuch bei 70 bar in Reaktor A keine signifikante Selektivitätsänderung zu beobachten. Das n / i-Verhältnis bleibt bei diesen Versuchen nahezu unverändert, die Ausbeute bleibt hoch. Bei den Versuchen unter hohem Druck (5200 bar) in Reaktor B findet man eine verminderte Reaktivität bei Zusatz von Argon als Fremdgas (Tab. 26).

---

<sup>34</sup> Kritische Daten von Kohlendioxid:  $P_{\text{krit.}} = 73,83 \text{ bar}$ ,  $\vartheta_{\text{krit.}} = 31,06 \text{ °C}$ <sup>[1]</sup>

<sup>35</sup> Hierbei handelt es sich um organische Lösungsmittel, die durch Zugabe von bis zu 80 % CO<sub>2</sub> schon unter moderaten Druckbedingungen (weniger als 100 bar, im Gegensatz zu überkritischem CO<sub>2</sub>) gänzlich andere Lösungseigenschaften aufweisen können als die reinen Lösungsmittel.

<sup>36</sup> SUBRAMANIAM, BUSCH et al.<sup>[49]</sup> haben gezeigt, dass eine von TUMAS et al.<sup>[50]</sup> in flüssigem (nicht überkritischem) CO<sub>2</sub> durchgeführte Epoxidierung mit höheren Umsätzen abläuft, wenn statt reinem Kohlendioxid ein CO<sub>2</sub>-expandiertes Lösungsmittel verwendet wird. Die Autoren erwarten, dass auch Gase wie H<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> in expandierten Lösungsmitteln eine größere Mischbarkeit als in reinen organischen Solventien aufweisen. In einer späteren Veröffentlichung<sup>[51]</sup> bestätigen die Autoren die höhere Gaslöslichkeit von O<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub>-expandiertem Acetonitril experimentell. JESSOP et al. berichten von einer erhöhten Löslichkeit von H<sub>2</sub> in organischen Lösungsmitteln bei CO<sub>2</sub>-Zugabe.<sup>[52]</sup>

**Tab. 26:** Hydroformylierung von 1-Octen unter Zusatz von Argon bei verschiedenen Drücken<sup>37</sup>

| Druck [bar] | Reaktor | Argon-Anteil [%] | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|---------|------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | A       | 0,0              | 3,5   | 9,1   | 37,2  | 49,1  | 0,0       | 0,6                | 1,3   | 98,8         | 99,4       | 16,5               |
| 58          | A       | 25,0             | 3,7   | 6,5   | 36,9  | 52,9  | 0,0       | 0,0                | 1,4   | 100,0        | 100,0      | 16,0               |
| 5200        | B       | 0,0              | 0,0   | 0,5   | 44,1  | 37,2  | 0,0       | 1,2                | 1,0   | 81,8         | 83,1       | 16,1               |
| 5200        | B       | 26,0             | 0,0   | 0,0   | 25,1  | 22,5  | 0,0       | 13,3               | 1,2   | 47,5         | 60,7       | 16,0               |

$\vartheta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , Kat.: 7, LM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Werte aus GC/MS

Dieses Verhalten (bezogen auf die Reaktivität) ist bereits von FREDIANI et al. bei der Hydroformylierung von Cyclohexen<sup>38</sup> an einem  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ -Katalysatorsystem untersucht und beschrieben worden.<sup>[53]</sup> Es zeigte sich, dass bei Zugabe von Stickstoff, Argon oder Xenon die Reaktionsgeschwindigkeiten (und damit die Ausbeuten bei vergleichbaren Reaktionszeiten) deutlich reduziert sind.<sup>39</sup> Die Autoren vermuten, dass die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf einen Austausch von  $\text{H}_2$ , das in einem Katalysatorintermediat gebunden ist, gegen ein Molekül des verwendeten Inertgases, beispielsweise  $\text{N}_2$ , zurückgeführt werden kann (Schema 6).



**Schema 6:** Austausch von  $\text{H}_2$  gegen  $\text{N}_2$  im Katalysatorintermediat<sup>[53]</sup>

Bei Zumischung von Helium hingegen finden die Autoren eine Steigerung des Umsatzes mit steigendem Gesamtdruck und schließen daraus, dass Helium im Gegensatz zu Stickstoff, Argon und Xenon nicht im Katalysatorintermediat gebunden wird, wodurch letztlich keine Verminderung der Aktivität, sondern eine Umsatzsteigerung aufgrund des höheren Druckes erzielt wird.

<sup>37</sup> In Tabelle 26 sind Mittelwerte aus jeweils mehreren Versuchen bei 5200 bar aufgeführt, da die Ergebnisse einzelner Experimente starke Streuungen aufweisen.

<sup>38</sup> Bei FREDIANI wurden Reaktionsmischungen bereitete, die mit Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 10 : 1$ ) versetzt worden sind. Erst anschließend wurden den Reaktionsansätzen verschiedene Fremdgase unter hohem Druck beigemischt. Die Umsetzungen sind im Druckbereich von 0 bis 1000 bar bei Temperaturen von 130 bis 150  $^\circ\text{C}$  durchgeführt worden.

<sup>39</sup> Der Einfluss hoher Drücke auf die Selektivität konnte in [53] nicht nachgewiesen werden, da die Aldehyde des eingesetzten Cyclohexens keine Rückschlüsse auf vorherige Isomerisierungsschritte zulassen.

Diese Erkenntnisse stimmen mit den hier gemachten Befunden überein, dass durch den Zusatz von Argon im Bereich hoher Drücke eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Dieser Effekt ist bei einer Versuchsdurchführung im Bereich von 70 bar nicht zu beobachten. Eine promovierende Wirkung des Argon wird, im Gegensatz zu den Versuchen mit CO<sub>2</sub>-Zugabe, nicht gefunden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein signifikanter Einfluss verschiedener Fremdgase auf die Aktivität des Katalysatorsystems **7** bei der Hydroformylierung zu beobachten ist. Dieser Einfluss ist bei den Experimenten unter hohem Druck einfacher zu erkennen, da die Effekte druckabhängig sind.

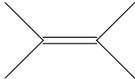
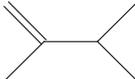
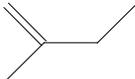
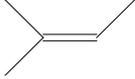
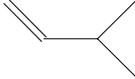
### 2.2.12 Hydroformylierung interner Olefine

Wie in Kapitel 2.2 bereits beschrieben worden ist, ist der Hydroformylierung von linearen, endständigen Olefinen teilweise eine Isomerisierung zu internen Olefinen vorgelagert. Es soll untersucht werden, inwiefern sich interne Olefine in die Hydroformylierung einsetzen lassen, und insbesondere, ob sich ein Einfluss hoher Drücke auf die Produktselektivität beobachten lässt.

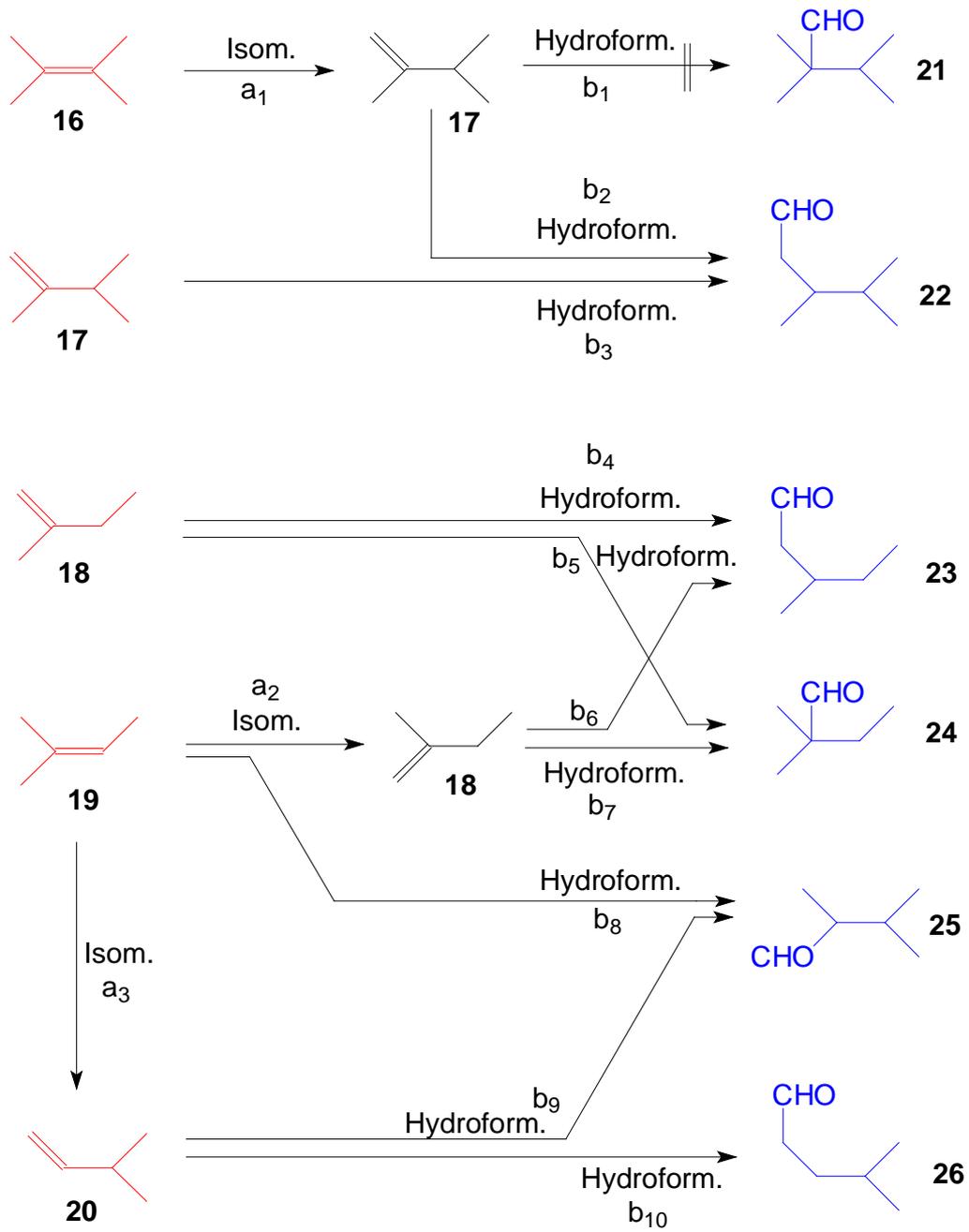
#### 2.2.12.1 Hydroformylierung substituierter Butene

Es werden verschiedene substituierte Butene in die Hydroformylierung eingesetzt (Tab. 27). Diese können teilweise durch sterische Hinderung einer Reaktionsstelle die Bildung eines bestimmten Aldehyds begünstigen. Alternativ können Isomerisierungen, z. B. zu endständigen  $\alpha$ -Olefinen, auftreten. Mit Hilfe der GC/MS-Analytik ist eine Zuordnung der Produktsignale möglich. Vergleiche der Retentionszeiten und Fragmentierungsmuster von Substanzen aus verschiedenen Experimenten ermöglichen eine eindeutige Zuordnung und Identifizierung der Substanzen.

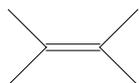
**Tab. 27:** Als Substrat in die Hydroformylierung eingesetzte substituierte Butene **16** bis **20**

| Verbindung                  |                                                                                      | Nr.       |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>2,3-Dimethyl-2-buten</b> |    | <b>16</b> |
| <b>2,3-Dimethyl-1-buten</b> |    | <b>17</b> |
| <b>2-Methyl-1-buten</b>     |    | <b>18</b> |
| <b>2-Methyl-2-buten</b>     |    | <b>19</b> |
| <b>3-Methyl-1-buten</b>     |  | <b>20</b> |

Die Isomerisierungs- und Hydroformylierungsschritte der substituierten Butene **16** bis **20** sind in Schema 7 dargestellt.



**Schema 7:** Isomerisierungen (a) und Hydroformylierungen (b) der substituierten Butene **16** bis **20**

**2,3-Dimethyl-2-buten 16**

Die Hydroformylierung von 2,3-Dimethyl-2-buten **16** bei 70 bar (Tab. 28) führt über eine vorgeschaltete Isomerisierung (Schema 7, Reaktionspfad a<sub>1</sub>) zu 3,4-Dimethylpentanal **22** als einzigem Produkt.<sup>40</sup> Als Zwischenprodukt wird zunächst 2,3-Dimethyl-1-buten **17** gebildet, das dann in einem zweiten Schritt (b<sub>2</sub>) hydroformyliert wird. In den Produktlösungen der Umsetzungen mit einem Druck von 70 bar in Reaktor A wird das Zwischenprodukt **17** nicht nachgewiesen. Daraus lässt sich schließen, dass es unter den Reaktionsbedingungen sofort zu dem entsprechenden *n*-Aldehyd **22** abreagiert. Im Druck-Zeit-Diagramm ist eine längere Induktionsperiode am Beginn des Versuchs zu erkennen. Diese lässt sich durch die vorgelagerte Isomerisierung erklären, die ohne Verbrauch von Synthesegas abläuft. Erst nach Einsetzen der Hydroformylierung tritt ein Verbrauch an Synthesegas auf, der im Diagramm durch eine Abnahme des Drucks ersichtlich ist.

**Tab. 28:** Umsetzung von **16** in Reaktor A

| Druck [bar] | Temperatur [°C] | Aldehyd <b>21</b> [%] | Aldehyd <b>22</b> [%] | Alkane [%] | Isomere Alkene [%] | Alkohole [%] | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|--------------------|--------------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | 70              | 0,0                   | 12,5                  | 0,0        | 0,0                | 0,0          | 12,5         | 12,5       | 15,0               |
| 70          | 70              | 0,0                   | 13,1                  | 0,0        | 0,0                | 0,0          | 13,1         | 13,1       | 66,5               |

Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Unter einem höheren Druck von 5100 bar zeigt sich ein ähnliches Bild (Tab. 29): Wiederum ist, unabhängig davon, ob der Umsatz vollständig ist, **17** nicht nachweisbar. Es werden hier bis zu 43,4 % **22** gebildet,<sup>40</sup> im Gegensatz zu 13,1 % im niedrigeren Druckbereich nach gleicher Gesamtreaktionsdauer.

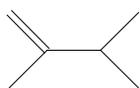
<sup>40</sup> Das prinzipiell als Produkt mögliche 2,2,3-Trimethylbutanal **21** (Reaktionspfad b<sub>1</sub>) wird im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen.

Tab. 29: Umsetzung von **16** in Reaktor B

| Druck<br>[bar] | Temperatur<br>[°C] | Aldehyd<br><b>21</b> [%] | Aldehyd<br><b>22</b> [%] | Alkane<br>[%] | Isomere<br>Alkene [%] | Alkohol<br><b>27</b> [%] | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | Reaktions-<br>dauer [h] |
|----------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------|-----------------|---------------|-------------------------|
| 5100           | 70                 | 0,0                      | 9,4                      | 0,0           | 0,0                   | 0,0                      | 9,4             | 9,4           | 15,0                    |
| 5100           | 70                 | 0,0                      | 43,4                     | 0,0           | 0,0                   | 3,1                      | 43,4            | 46,5          | 66,5                    |

Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS, Alkohol **27** = 3,4-Dimethylpentanol<sup>41</sup>

Hier eröffnet sich generell eine Möglichkeit, durch den Einsatz hoher Drücke eine Steigerung der Ausbeute an Aldehyden bei der Hydroformylierung des reaktionsträgen Substrats **16** zu erzielen.

2,3-Dimethyl-1-buten **17**

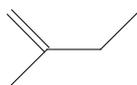
2,3-Dimethyl-1-buten **17** wird, ohne erkennbare Induktionsperiode (Druck-Zeit-Diagramm) schnell hydroformyliert (Tab. 30), da es sich um ein  $\alpha$ -Olefin handelt (Reaktionspfad b<sub>3</sub>). Ein fast vollständiger Umsatz wird bereits nach 7,5 h Reaktionszeit erreicht. Aufgrund der Methylsubstitution an C-2 ist die Bildung des *iso*-Aldehyds **21** offensichtlich so stark unterdrückt, dass man im Produktgemisch ausschließlich den in hoher Ausbeute gebildeten linearen Aldehyd **22** findet.

Tab. 30: Umsetzung von **17** in Reaktor A

| Druck<br>[bar] | Temperatur<br>[°C] | Aldehyd<br><b>21</b> [%] | Aldehyd<br><b>22</b> [%] | Alkane<br>[%] | Isomere<br>Alkene [%] | Alkohole<br>[%] | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | Reaktions-<br>dauer [h] |
|----------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------------|
| 70             | 70                 | 0,0                      | 97,5                     | 0,0           | 0,0                   | 0,0             | 97,5            | 97,5          | 7,5                     |

Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

<sup>41</sup> Im Produktgemisch des Versuchs bei 5100 bar finden sich als Nebenprodukt nach einer Reaktionsdauer von 66,5 h 3,1 % des Alkohols **27**, vermutlich 3,4-Dimethylpentanol. Der Alkohol wurde, ohne Isolierung in Substanz, im GC/MS mittels Vergleich des Fragmentierungsmusters mit dem eines in einem anderen Versuch durch IR-Spektroskopie sicher identifizierten Alkohols nachgewiesen.

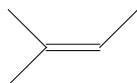
**2-Methyl-1-buten 18**

Die Hydroformylierung von 2-Methyl-1-buten **18** (Tab. 31) führt in 11 Stunden glatt und ohne Nebenprodukte zu den erwarteten Aldehyden 3-Methylpentanal **23** (*n*-Produkt, über  $b_4$ ) und 2,2-Dimethylbutanal **24** (*iso*-Produkt, über  $b_5$ ). Dabei wird erwartungsgemäß das *n*-Produkt stark bevorzugt gebildet ( $n/i = 22,6 : 1$ ), da die Reaktion zum *n*-Aldehyd **23** sterisch weniger gehindert ist. Da wiederum keine vorherige Isomerisierung des Olefins **18** notwendig ist, lassen sich hohe Ausbeuten in relativ kurzen Reaktionszeiten erzielen.

**Tab. 31:** Umsetzung von **18** in Reaktor A

| Druck [bar] | Temperatur [°C] | Aldehyd <b>24</b> [%] | Aldehyd <b>23</b> [%] | Alkane [%] | Isomere Alkene [%] | Alkohole [%] | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------|--------------------|--------------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | 70              | 4,0                   | 90,3                  | 0,0        | 0,0                | 0,0          | 94,3         | 94,3       | 11,0               |

Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

**2-Methyl-2-buten 19**

Die Hydroformylierung von 2-Methyl-2-buten (**19**) führt, teilweise über Isomerisierungsschritte, zu vier verschiedenen Aldehyden (**23** bis **26**), von denen jedoch nur drei als Produkte beobachtet werden (Tab. 32). Die direkte Umsetzung mit CO/H<sub>2</sub> führt zu 2,3-Dimethylbutanal **25** (über  $b_8$ ), das jeweils als Hauptprodukt auftritt. Dieses Produkt kann auch nach einem Isomerisierungsschritt ( $a_3$ , Bildung von **20**) entstehen. Aus **20** bilden sich sowohl **25** (über  $b_9$ ) als auch 4-Methylpentanal **26** (über  $b_{10}$ ). Weiterhin kann **19** zu **18** isomerisiert werden ( $a_2$ ), woraus die Aldehyde **23** (*n*-Produkt, über  $b_6$ ) und **24** (*iso*-Produkt, über  $b_7$ ) entstehen können. **24** kann im Produktspektrum allerdings nicht nachgewiesen werden.

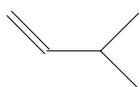
**Tab. 32:** Umsetzung von 2-Methyl-2-buten unter verschiedenen Reaktionsdrücken

| Druck [bar] | Reaktor | Aldehyd <b>24</b> [%] | Aldehyd <b>25</b> [%] | Aldehyd <b>23</b> [%] | Aldehyd <b>26</b> [%] | Alkane [%] | Isomere Alkene [%] | Σ Alkohole <b>33a,b,c</b> | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|--------------------|---------------------------|--------------|------------|--------------------|
| 70          | A       | 0,0                   | 58,1                  | 18,2                  | 17,3                  | 0,0        | 0,0                | 2,5                       | 93,5         | 95,9       | 62,5               |
| 5100        | B       | 0,0                   | 36,5                  | 8,3                   | 1,4                   | 0,0        | 0,0                | 0,0                       | 46,2         | 46,2       | 16,0               |

$\vartheta = 70^\circ\text{C}$ , Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Σ Alkohole **33a,b,c** = Gesamtausbeute aller Alkohole, die aus **23**, **25** und **26** entstanden sind (Angabe in %)

Daneben findet man im Gaschromatogramm des Versuchs bei 70 bar in Reaktor A drei weitere Komponenten, die den entsprechenden Alkoholen zugeordnet werden. Mittels GC/IR-Kopplung werden Infrarot-Spektren aller im Produktgemisch vorkommenden Stoffe aufgenommen. Absorptionen bei  $3664\text{ cm}^{-1}$  (freies -OH),  $1380\text{ cm}^{-1}$  (-O-H) und  $1046\text{ cm}^{-1}$  (C-O) ermöglichen die sichere Identifizierung als Alkohole.<sup>42</sup> Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um die den drei Aldehyden **23**, **25** und **26** jeweils entsprechenden Alkohole handelt (**33a,b,c**).



**3-Methyl-1-buten 20**

Aus 3-Methyl-1-buten **20** (Tab. 33) entstehen durch Hydroformylierung in glatter Reaktion und ohne weitere Nebenprodukte die beiden Aldehyde **26** (*n*-Produkt) und **25** (*iso*-Produkt). Die Bildung des *n*-Produkts ist bevorzugt (*n* / *i*-Verhältnis = 2,6 : 1). Das Substrat ist bereits nach 1,8 h zu 96,8 % in die Aldehyde umgesetzt, was wiederum eine glatte Reaktion ohne vorherigen Isomerisierungsschritt indiziert.

**Tab. 33:** Umsetzung von **20** in Reaktor A

| Druck<br>[bar] | Temperatur<br>[°C] | Aldehyd<br><b>25</b> [%] | Aldehyd<br><b>26</b> [%] | Alkane<br>[%] | Isomere<br>Alkene [%] | Alkohole<br>[%] | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | Reaktions-<br>dauer [h] |
|----------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------|-------------------------|
| 70             | 70                 | 26,6                     | 70,2                     | 0,0           | 0,0                   | 0,0             | 96,8            | 96,8          | 1,8                     |

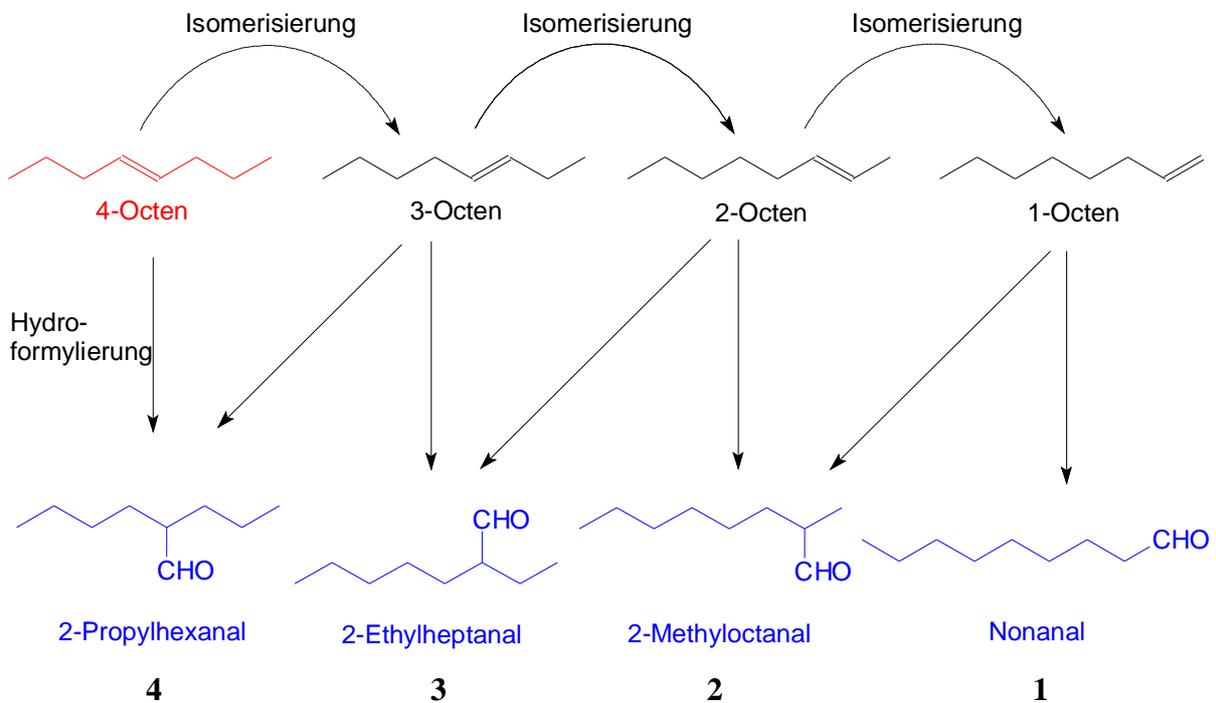
Kat.: **7**, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

Wie die Versuche mit verschiedenen substituierten Olefinen zeigen, ist es möglich, durch Steigerung des Reaktionsdrucks bei gleicher Temperatur auch bei der Hydroformylierung höhere Ausbeuten an Aldehyden zu erhalten. Im Einzelfall macht sich dabei sogar die Struktur des in die Reaktion eingesetzten Olefins im Druck-Zeit-Diagramm erkennbar: Ist eine Isomerisierung vor der Hydroformylierung zwingend notwendig, so tritt im Diagramm eine Induktionsperiode am Beginn der Versuchsdurchführung auf.

<sup>42</sup> Die Auftrennung erfolgt über eine GC-Säule mit gleichem Trägermaterial und unter Verwendung eines ähnlichen Temperaturprogramms, so dass die gleichen relativen Retentionszeiten erhalten werden wie bei der Trennung auf der Säule im GC/MS. Ein Chromatogramm und die IR-Spektren finden sich im Anhang, Kap. 5.1.

### 2.2.12.2 Hydroformylierung von 4-Octen

Die Hydroformylierung interner Olefine wird auch am Beispiel des 4-Octens untersucht. Insbesondere wird die Konkurrenz zwischen Isomerisierung und Hydroformylierung genauer betrachtet. Als Produkte der Umsetzung von 4-Octen treten die vier Aldehyde **1** bis **4** auf, die auch bei der Hydroformylierung von 1-Octen erhalten werden (Schema 8). Ein Teil des eingesetzten 4-Octens wird dabei während der Reaktion zu 3-, 2- und 1-Octen isomerisiert. Die Ergebnisse der Versuche mit 4-Octen (E/Z-Isomergemisch) sowie der Vergleichsversuche mit 1-Octen jeweils bei 70 und 5000 bar sind in Tabelle 34 dargestellt. Abb. 22 veranschaulicht die verschiedenen Produktverteilungen in den beiden untersuchten Druckbereichen.

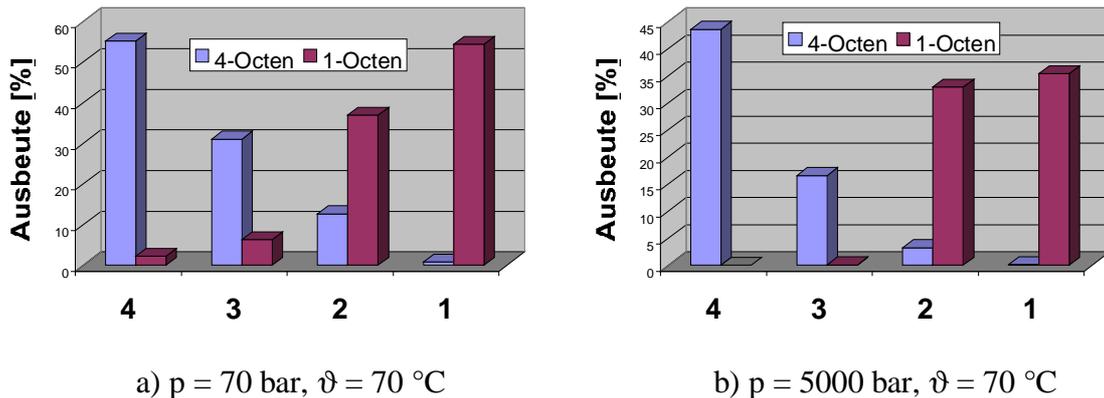


**Schema 8:** Entstehungsmöglichkeiten von Aldehyden aus 4-Octen

**Tab. 34:** Hydroformylierung von 4-Octen und 1-Octen bei verschiedenen Drücken

| Druck [bar] | Reaktor | Substrat | <b>4</b> [%] | <b>3</b> [%] | <b>2</b> [%] | <b>1</b> [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] |
|-------------|---------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|--------------------|
| 64          | A       | 1-Octen  | 2,2          | 6,3          | 37,0         | 54,5         | 0,0       | 0,0                | 1,5   | 100,0        | 100,0      | 6,1                |
| 70          | A       | 4-Octen  | 55,2         | 31,1         | 12,7         | 0,9          | 0,0       | 0,0                | n.b.  | 99,9         | 99,9       | 7,0                |
| 5000        | B       | 1-Octen  | 0,0          | 0,1          | 32,9         | 35,4         | 0,0       | 4,8                | 1,1   | 68,4         | 73,2       | 17,0               |
| 5000        | B       | 4-Octen  | 43,6         | 16,6         | 3,3          | 0,2          | 0,0       | 4,1                | n.b.  | 63,7         | 67,8       | 16,0               |

$\vartheta = 70^\circ\text{C}$ , Kat.: **7**, LM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Werte aus GC/MS

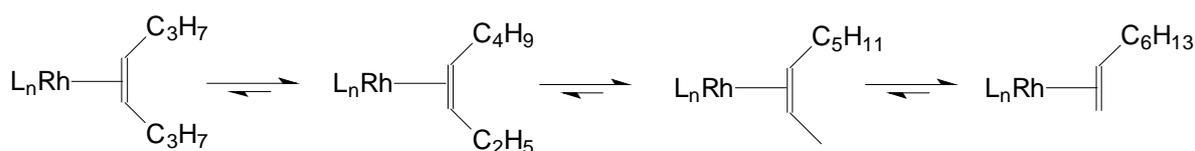


**Abb. 22:** Produktverteilungen bei der Hydroformylierung von 4-Octen und 1-Octen bei verschiedenen Drücken

Die Gegenüberstellung der Produktverteilungen der Versuche bei 70 °C (Abb. 22 a) zeigt, dass sich die Ausbeuten der Hauptprodukte (**1** aus 1-Octen, **4** aus 4-Octen) bei gleicher Gesamtausbeute in etwa entsprechen. Die Mengen der weiteren Aldehyde (**2** aus 1-Octen, **3** aus 4-Octen, usw.) liegen in der gleichen Größenordnung, wobei allerdings eine Tatsache auffällig ist: Bei der Umsetzung von 1-Octen entstehen bevorzugt die „direkten“ Hydroformylierungsprodukte **1** und **2**, die weiteren Produkte (**3** und **4**), deren Bildung einen vorgelagerten Isomerisierungsschritt erfordert, werden nur in geringeren Mengen gebildet. Im direkten Vergleich zu den entsprechenden Produkten der Umsetzung von 4-Octen ist erkennbar, dass hier der Isomerisierungsgrad höher ist. Dadurch ist beispielsweise **2** in deutlich größerer Menge im Produktgemisch der Umsetzung von 4-Octen enthalten als **3** bei der Umsetzung von 1-Octen.

Dieser Effekt tritt bei den Hydroformylierungen bei einem Druck von 5000 bar (Abb. 22 b) noch stärker hervor. Hier sind die direkten Hydroformylierungsprodukte **1** und **2** bei der Umsetzung von 1-Octen deutlich stärker bevorzugt als die direkten Produkte **3** und **4** der Umsetzung von 4-Octen. Das lässt sich insbesondere an den Mengenverhältnissen der durch Isomerisierung zugänglichen Aldehyde festmachen: Während die Aldehyde **1** und **2** aus der Umsetzung von 4-Octen mit einer Ausbeute von 0,2 und 3,3 % gebildet werden, entstehen unter gleichen Reaktionsbedingungen die entsprechenden Aldehyde **3** und **4**, ausgehend von 1-Octen, in nur sehr viel geringerem Maße. Die Ausbeute an **3** beträgt hier 0,2 %, **4** wird überhaupt nicht im Reaktionsgemisch nachgewiesen. Hier ist allerdings noch ein statistischer Faktor zu berücksichtigen, da die direkten Hydroformylierungsprodukte von 1-Octen zwei verschiedene Aldehyde sind (**1** und **2**), während aus 4-Octen nur ein direktes Produkt (**4**) entstehen kann.

Die Versuche deuten darauf hin, dass die Isomerisierung in Richtung vom end- zum innenständigen Olefin (von 1-Octen zu 4-Octen, Schema 9) stärker unterdrückt wird als die Isomerisierung in die entgegengesetzte Richtung. Das überrascht insofern, weil die thermodynamische Stabilität des freien 4-Octens aufgrund der Stabilisierung durch Alkylgruppen beiderseits der Doppelbindung höher ist als die Stabilität des endständigen 1-Octens.<sup>43</sup> Da deswegen eine thermodynamische Erklärung ausgeschlossen werden kann, muss es sich um einen kinetisch bedingten Effekt handeln.



**Schema 9:** Rh-katalysierte Isomerisierung von 4- und 1-Octen

Je nach relativer Reaktionsgeschwindigkeit von Isomerisierung und Hydroformylierung wird man, in Abhängigkeit vom gewählten Substrat, ein unterschiedliches Produktverhältnis der Aldehyde erwarten, da die Hydroformylierung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Konkurrenzreaktion zur Isomerisierung darstellt. Da der Effekt bei den Experimenten unter hohem Druck stärker auftritt, sind die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten druckabhängig. Zur Beschreibung lassen sich wiederum die verschiedenen Aktivierungsvolumina von Isomerisierung (auch in „Gegenrichtung“) und Hydroformylierung heranziehen (Kap. 2.2.4).

### 2.2.13 Hydroformylierungen mit Formaldehyd

Um die experimentellen Probleme bei der Durchführung von Hochdruckreaktionen zu umgehen, insbesondere die mangelnde Reproduzierbarkeit der Experimente bei ungenügender Gas-sättigung und die Beschränkung auf geringe Substratmengen wegen der begrenzten zur Verfügung stehenden (gelösten) Gasmenge, ist es eine Alternative, das Synthesegas anderweitig bereitzustellen: Prinzipiell lässt sich anstelle einer Synthesegasmischung auch festes, wasserfreies Paraformaldehyd in der Hydroformylierung einsetzen.<sup>[56]</sup> Dieses kann bei geeigneter Reaktionsführung mit Hilfe eines geeigneten Katalysators olefinische Substrate hydroformy-

<sup>43</sup> Die höhere thermodynamische Stabilität von 4-Octen gegenüber 1-Octen kann anhand der molaren Standardbildungsenthalpien abgeschätzt werden, die wie folgt angegeben werden können:  $\Delta H_f^\circ$  (1-Octen) = -82,7 kJ/mol,  $\Delta H_f^\circ$ (4-Octen) = -94,3 kJ/mol. Die Werte sind nach der Methode von BENSON<sup>[54]</sup> unter Zuhilfenahme der NIST-Software „Structures and Properties“<sup>[55]</sup> berechnet worden.

lieren. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wird Paraformaldehyd bei den Experimenten als Feststoff vorgelegt, und die unter Sauerstoff- und Wasserausschluss bereitete Lösung von Katalysator und Substrat im Lösungsmittel wird im Argonstrom zugegeben. Bei einer Temperatur von 100 °C und einem Reaktionsdruck von 9 bar (N<sub>2</sub>-Druck) werden analog zu den in der Literatur beschriebenen Experimenten Hydroformylierungen von Allylalkohol in THF durchgeführt.<sup>[56]</sup> Nach einer Reaktionszeit von 7 h werden die Produktmischungen entnommen und mittels GC/MS analysiert.

Es werden im Chromatogramm mehr als 20 verschiedene Komponenten detektiert, teilweise in nur geringen Mengen. Zwei Hauptkomponenten (in etwa gleichen Mengenverhältnissen) werden den erwarteten Produkten 3-Hydroxy-2-methylpropanal und 4-Hydroxybutanal zugeordnet. Da die beiden Komponenten im Chromatogramm nicht basisliniengetrennt erscheinen, lässt sich nur der Gesamtanteil der Aldehyde, und damit die Ausbeute, mit 32,3 % angeben. Es tritt eine nachweisbare Menge (2,5 %) Butyrolacton auf.<sup>44</sup>

Es kann somit gezeigt werden, dass eine Hydroformylierung auf der Basis von Formaldehyd anstelle von Synthesegas durchführbar ist. Einem breiten Einsatz dieser Methode stehen jedoch Schwierigkeiten bei der experimentellen Handhabung entgegen, insbesondere wegen der Schwerlöslichkeit von Paraformaldehyd in organischen Lösungsmitteln.

### 2.2.14 Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Hydroformylierung von 1-Octen

Zur Analyse des Reaktionsverlaufs der Hydroformylierung werden folgende Experimente durchgeführt:

- Aus Versuchen in Reaktor A werden während der Umsetzung in kurzen Zeitabständen Proben entnommen und mittels GC analysiert.
- Versuche unter hohem Druck in Reaktor B werden nach kurzer Reaktionszeit, also nach unvollständigem Umsatz, abgebrochen und die Produktmischungen analysiert.
- Experimente bei einem Druck von 60 bar werden in einem NMR-Hochdruckröhrchen durchgeführt. Die Hydroformylierung wird in-line durch die Aufnahme von NMR-Spektren verfolgt.

---

<sup>44</sup> Butyrolacton kann als Verunreinigung im Lösungsmittel THF enthalten sein (Nachweis: GC/MS, Blindprobe).

### 2.2.14.1 Hydroformylierungen von 1-Octen bei 70 bar in Reaktor A

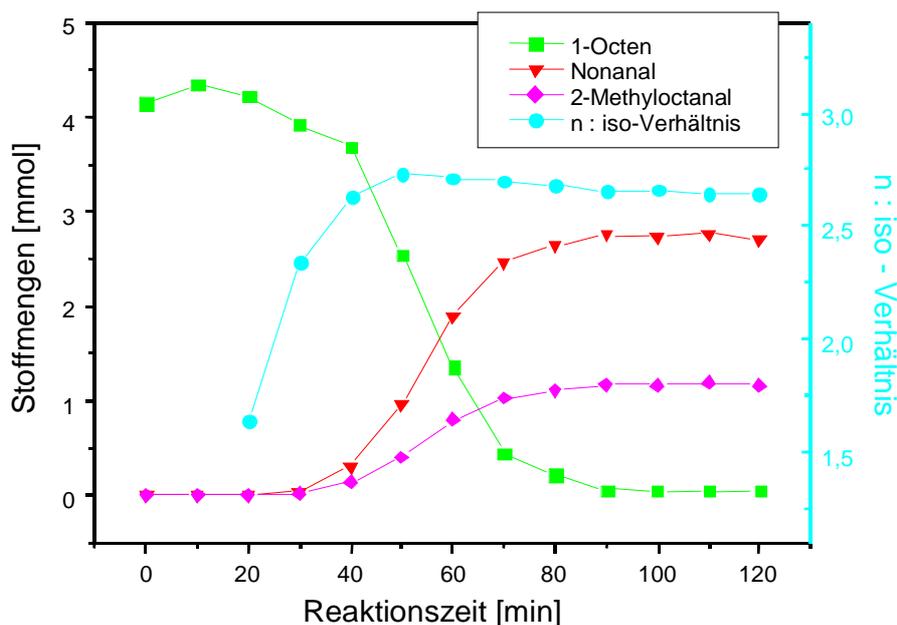
Erste Versuche werden mit der Zielstellung durchgeführt, den zeitlichen Verlauf der Edukt- und Produktkonzentrationen während der Umsetzung von 1-Octen zu verfolgen. Versuche mit zeitabhängiger Probenentnahme werden in Reaktor A durchgeführt. Hierzu wird eine Reaktionsmischung mit **8** als Katalysator und 1-Octen als Substrat in THF bereitet, die bei einer Temperatur von 75 °C und einem Druck von 70 bar umgesetzt wird. Über einen Zeitraum von insgesamt 2 h werden in Intervallen von jeweils 10 min Proben entnommen, die gaschromatographisch (GC/FID) analysiert werden.<sup>45</sup> Das Diagramm (Abb. 23) veranschaulicht die Ergebnisse. Es sind der Umsatz von 1-Octen und die Stoffmengen der gebildeten Aldehyde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Man erkennt, dass nach einer anfänglichen Induktionsperiode von 20 min eine schnelle Abnahme der Menge an 1-Octen auftritt, während im gleichen Zeitraum die beiden Aldehyde<sup>46</sup> gebildet werden. Nach einer Reaktionszeit von 90 min ist die Umsetzung abgeschlossen. Das n / i-Verhältnis der Aldehyde (Abb. 23, zweite y-Achse, blau markiert), ändert sich im Verlauf der Reaktion. Nach einem Anfangswert von 1,6 nach 20 min und einem Maximum von 2,7 bei 50 min wird nach 90 min Reaktionszeit ein Endwert von 2,6 erreicht. Die Bildung des *n*-Aldehyds **1** ist demzufolge zu jedem Zeitpunkt ( $t \geq 20$  min) schneller als die Bildung des *iso*-Aldehyds **2**. Es ist wahrscheinlich, dass zum Zeitpunkt  $t = 10$  min mehr **2** als **1** vorliegt, so dass das n / i-Verhältnis zu diesem Zeitpunkt  $< 1$  wäre.<sup>47</sup> Für eine detailliertere Analyse werden weitere Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben sind.

---

<sup>45</sup> Die Farbe der Proben ändert sich im Verlauf der Reaktion – mit bloßem Auge beobachtbar – von schwachgelb bis kräftiggelb.

<sup>46</sup> Es werden in dieser Darstellung nur die beiden Hauptprodukte Nonanal **1** und 2-Methyloctanal **2** betrachtet, da die beiden übrigen Aldehyde **3** und **4** in weitaus geringeren Mengen auftreten.

<sup>47</sup> Im beschriebenen Experiment ist jedoch der Anteil an Aldehyden im Produktgemisch nach 10 min so gering, dass sich gaschromatographisch keine Mengenverhältnisse bestimmen lassen.



**Abb. 23:** Verbrauch an 1-Octen und Bildung der Aldehyde und Darstellung des n / i-Verhältnisses

$\vartheta = 75\text{ °C}$ ,  $p = 70\text{ bar}$ , Kat.: **8**, LM: THF, Werte aus GC/FID

Die Konstruktion von Reaktor B ermöglicht es nicht, während der Umsetzung Proben zu entnehmen.<sup>48</sup> Deshalb sind die Ergebnisse der unter Hochdruckbedingungen durchgeführten Versuche jeweils durch Analyse der Produktmischungen einzelner Experimente nach Beendigung bzw. Abbruch der Versuche ermittelt worden. Die nachfolgend beschriebenen Experimente bei einem Reaktionsdruck von 70 bar wurden in Reaktor A durchgeführt<sup>49</sup> (Tab. 35), aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit erfolgte jedoch auch hier keine Probenentnahme vor Abbruch der Reaktion.

**Tab. 35:** Hydroformylierungen von 1-Octen bei Raumtemperatur

| Reaktor | Reaktionsdauer [h] | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] |
|---------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|
| A       | 2,2                | 0,0   | 0,0   | 4,9   | 1,7   | 0,0       | 11,9               | 0,4   | 6,6          | 18,5       |
| A       | 16,5               | 0,0   | 0,0   | 29,6  | 29,4  | 0,0       | 8,2                | 1,0   | 59,1         | 65,0       |
| A       | 68,0               | 0,3   | 1,2   | 44,6  | 53,6  | 0,0       | 0,2                | 1,2   | 99,8         | 99,9       |

$p = 70\text{ bar}$ ,  $\vartheta = 25\text{ °C}$ , Kat.: **7**, LM:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Werte aus GC/MS

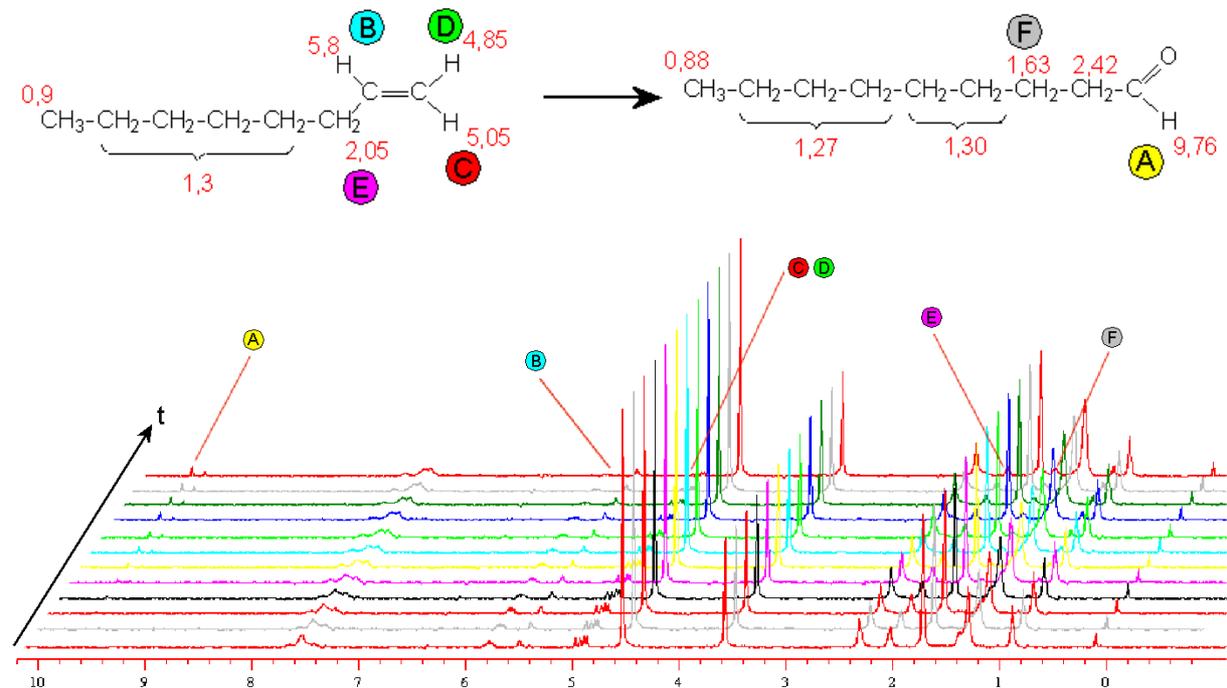
<sup>48</sup> Bereits eine einmalige Probenentnahme aus dem nur 2,2 ml großen Reaktionsraum würde das System durch die rasche Reduktion des statischen Drucks zu stark stören.

<sup>49</sup> Entsprechende Experimente bei höheren Drücken werden in Kap. 2.2.14.3 dargestellt.

Im Verlauf der Reaktion bei 70 bar werden alle vier möglichen Aldehyde **1** bis **4** nachgewiesen. Aufgrund der Reaktionsführung bei Raumtemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch gering, so dass zuerst nur die Hauptprodukte **1** und **2** beobachtet werden. Die langsame Reaktion bietet hingegen den Vorteil, die Produktverteilung in der Anfangsphase genauer betrachten zu können. Nach einer Reaktionszeit von 2,2 h überwiegt noch der kinetisch begünstigte *iso*-Aldehyd **2** gegenüber **1**, das *n* / *i*-Verhältnis beträgt 0,4. Erst im weiteren Reaktionsverlauf überwiegt das thermodynamisch bevorzugte *n*-Isomer **1**, das *n* / *i*-Verhältnis steigt auf Werte über 1 an. Die aufgrund der Versuche mit zeitabhängiger Probenentnahme geäußerte Vermutung über ein anfängliches Isomerenverhältnis < 1 wird hiermit bestätigt. Die Gesamtausbeuten an Aldehyden sowie die Umsätze steigen erwartungsgemäß im Reaktionsverlauf an. Die zwischenzeitlich größeren Mengen an Isomeren des 1-Octens verringern sich wieder durch Abreaktion zu den entsprechenden Aldehyden.

### 2.2.14.2 NMR-spektroskopische Messungen bei 60 bar

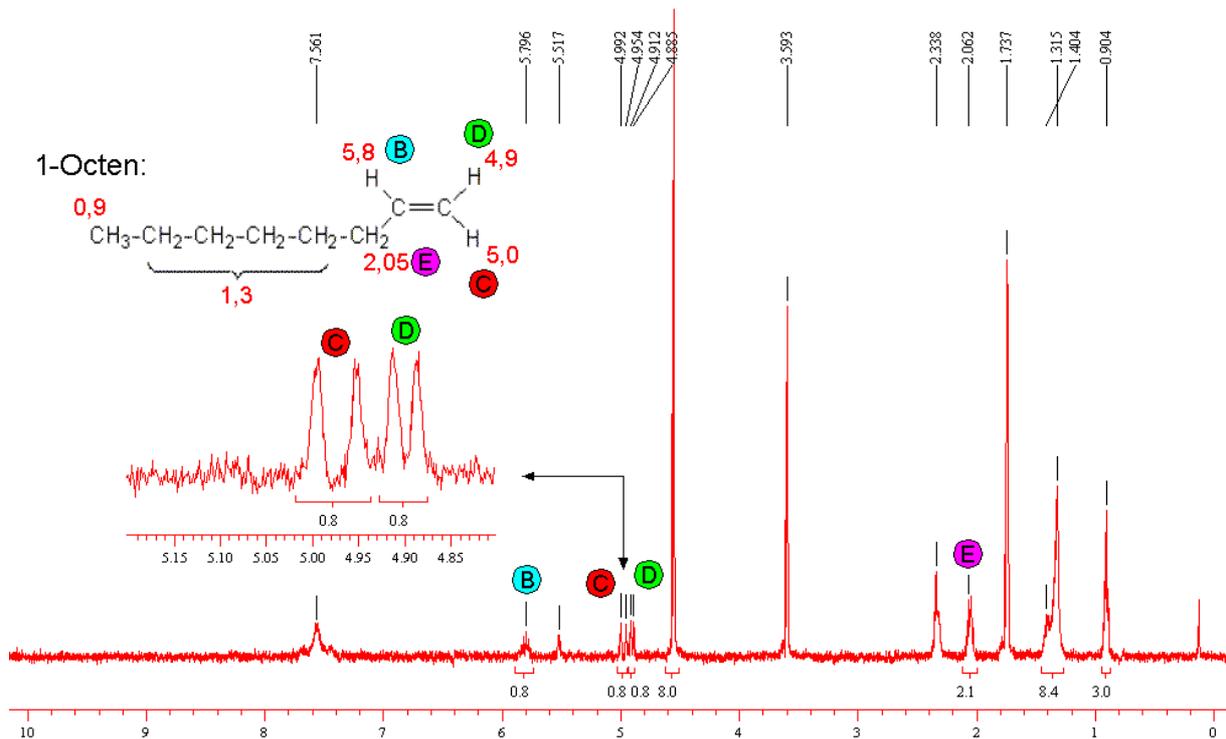
Abbildung 24 zeigt <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die während einer Hydroformylierungsreaktion bei 60 °C und 60 bar in d<sub>8</sub>-THF aufgenommen worden sind.



**Abb. 24:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit Zuordnung einiger Signale von 1-Octen bzw. Nonanal, aufgenommen während einer Hydroformylierungsreaktion. Der zeitliche Abstand der Spektren beträgt 10 min, die Gesamtreaktionszeit somit 120 min. Experimentelle Details finden sich in Kap. 4.4.1.5.

Das jeweils höchste Signal in den Spektren bei  $\delta = 4,55$  ppm entspricht dem gelösten  $H_2$  und bleibt im Verlauf der Reaktion konstant, da ein großer Überschuss an Synthesegas im NMR-Röhrchen vorliegt. Ebenso ändern sich die Signale des Lösungsmittels THF ( $\delta = 1,7$  und  $3,6$  ppm) nicht. Die in Abb. 24 bezeichneten Signale des Edukts 1-Octen bei  $\delta = 5,8$  ppm (H-2, **B**);  $5,0$  ppm (H-1<sup>b</sup>, **C**);  $4,9$  ppm (H-1<sup>a</sup>, **D**) und  $2,05$  ppm (H-3, **E**) nehmen im Reaktionsverlauf in ihrer Intensität ab. Demgegenüber nimmt die Intensität der Signale, die dem Aldehyd (Nonanal **1** als Hauptprodukt) zugeordnet werden können, zu: So beobachtet man die Zunahme der Signale für das Aldehyd-H von **1** bei  $9,76$  ppm (**A**) und für das Signal bei  $1,63$  ppm (**F**), das der zweiten Methylengruppe der Alkylkette zuzuordnen ist.<sup>50</sup>

Zu einer quantitativen Auswertung betrachtet man zunächst das erste, zum Zeitpunkt  $t = 0$  min aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abb. 25). Zu diesem Zeitpunkt sind noch keine Produkte gebildet worden, so dass die vorhandene Menge an 1-Octen der eingewogenen Menge gleichgesetzt wird.



**Abb. 25:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Eduktmischung im Hochdruck-NMR-Röhrchen zum Zeitpunkt  $t = 0$  min

<sup>50</sup> Das hier nicht näher bezeichnete Signal bei  $\delta = 9,45$  ppm ist dem Aldehyd-H des zweiten Hauptprodukts 2-Methyloctanal **2** zuzurechnen, ebenso wie weitere, hier nicht benannte Signale. Es resultiert nach 120 Minuten ein n / i-Verhältnis von 2,4.

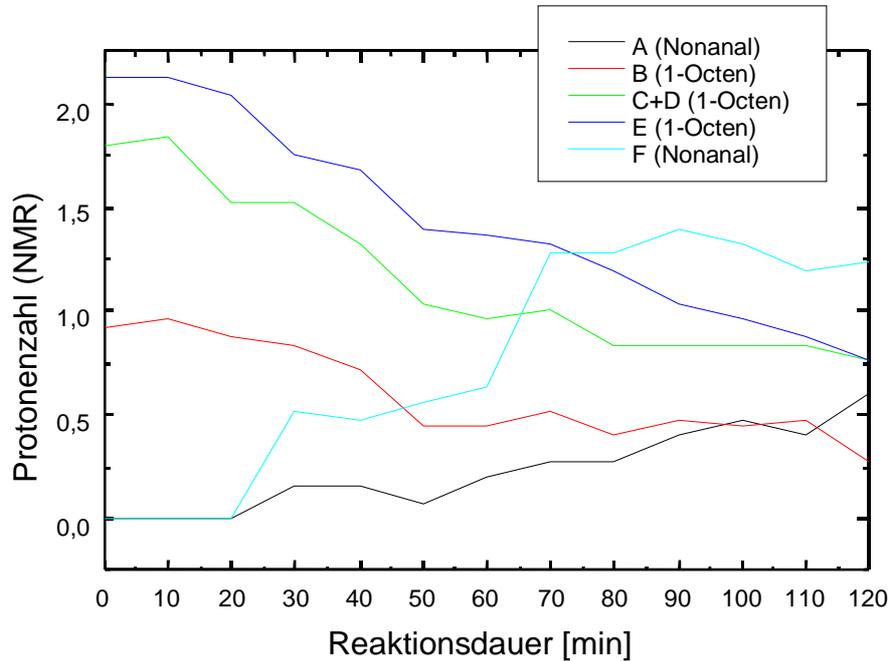
Eine Zuordnung der beobachteten Signale findet sich im experimentellen Teil (Kap. 4.4.1.5). Die Menge des in der Lösung vorhandenen Wasserstoffs ist als konstant anzusehen, da das durch die Reaktion verbrauchte  $H_2$  aus der Gasphase kontinuierlich nachgeführt wird, eine konstante Gaslöslichkeit in der Flüssigkeitsphase vorausgesetzt. Das Verhältnis der Integralflächen des Signals von  $H_2$  zum Integral der Signale des Lösungsmittels THF ist über den Gesamtzeitraum konstant (Abweichung:  $\pm 4\%$  relativ), so dass eine Referenzierung auf das  $H_2$ -Signal zulässig ist. Auf die Verwendung eines zusätzlichen internen Standards wurde verzichtet, um zum einen das Katalysatorsystem nicht zu beeinflussen und zum anderen dem Risiko zu entgehen, Signale zu überlagern. Die Auswertung der einzelnen  $^1H$ -NMR-Spektren ergibt die in Tabelle 36 dargestellten Zahlenwerte. Diese entsprechen den „Protonenzahlen“, wie sie im NMR-Spektrum gefunden werden.

**Tab. 36:** Integralflächenwerte der Signale (A) bis (F), relativiert an der konstanten  $H_2$ -Menge

| Reaktionszeit [min] | <b>A</b><br>Nonanal<br>$\delta = 9,76$ ppm | <b>B</b><br>1-Octen<br>$\delta = 5,8$ ppm | <b>C</b> <b>D</b><br>1-Octen<br>$\delta = 5,0/4,9$ ppm | <b>E</b><br>1-Octen<br>$\delta = 2,05$ ppm | <b>F</b><br>Nonanal<br>$\delta = 1,63$ ppm | Referenzsignal $H_2$<br>$\delta = 4,55$ ppm |
|---------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 0                   | 0,0                                        | 0,9                                       | 1,8                                                    | 2,1                                        | 0,0                                        | 8,0                                         |
| 10                  | 0,0                                        | 1,0                                       | 1,8                                                    | 2,1                                        | 0,0                                        | 8,0                                         |
| 20                  | 0,0                                        | 0,9                                       | 1,5                                                    | 2,0                                        | 0,0                                        | 8,0                                         |
| 30                  | 0,2                                        | 0,8                                       | 1,5                                                    | 1,8                                        | 0,5                                        | 8,0                                         |
| 40                  | 0,2                                        | 0,7                                       | 1,3                                                    | 1,7                                        | 0,5                                        | 8,0                                         |
| 50                  | 0,1                                        | 0,4                                       | 1,0                                                    | 1,4                                        | 0,6                                        | 8,0                                         |
| 60                  | 0,2                                        | 0,4                                       | 1,0                                                    | 1,4                                        | 0,6                                        | 8,0                                         |
| 70                  | 0,3                                        | 0,5                                       | 1,0                                                    | 1,3                                        | 1,3                                        | 8,0                                         |
| 80                  | 0,3                                        | 0,4                                       | 0,8                                                    | 1,2                                        | 1,3                                        | 8,0                                         |
| 90                  | 0,4                                        | 0,5                                       | 0,8                                                    | 1,0                                        | 1,4                                        | 8,0                                         |
| 100                 | 0,5                                        | 0,4                                       | 0,8                                                    | 1,0                                        | 1,3                                        | 8,0                                         |
| 110                 | 0,4                                        | 0,5                                       | 0,8                                                    | 0,9                                        | 1,2                                        | 8,0                                         |
| 120                 | 0,6                                        | 0,3                                       | 0,8                                                    | 0,8                                        | 1,2                                        | 8,0                                         |

Die Gesamtsumme aller Integralflächen, die dem 1-Octen zugeordnet werden können, entspricht insgesamt 16 Protonen. Zu diesem aus dem Spektrum bei  $t = 0$  min ermittelten Flächenwert wird nun die Integralfläche des  $H_2$ -Signals ins Verhältnis gesetzt, es ergibt sich die „hypothetische“ Menge von 8,0 Wasserstoffatomen für das Signal bei 4,55 ppm. Dieser Wert wird bei der Auswertung der zeitlich nachfolgenden Spektren als „interner Standard“ heran-

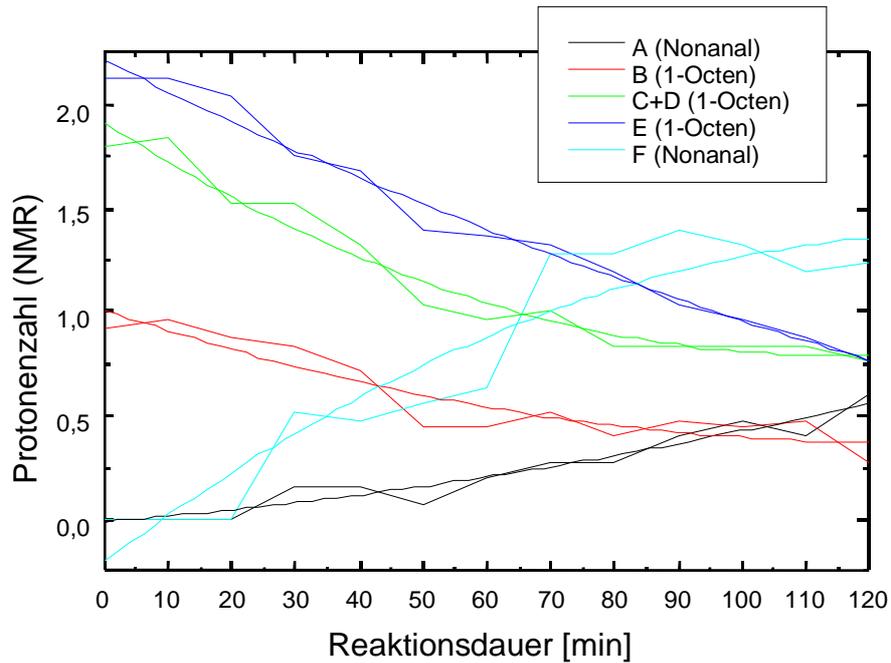
gezogen, um die Mengen an 1-Octen bzw. des Aldehyds zu bestimmen. Bei einer graphischen Auftragung der Integralflächenwerte ergibt sich dann folgendes Bild (Abb. 26):



**Abb. 26:** Aus den Hochdruck-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelte relative Mengen der Substanzen 1-Octen und Nonanal **1** im Reaktionsgemisch (relativiert an der für konstant angesehenen H<sub>2</sub>-Menge)

Zur besseren Annäherung an die Messwerte wird eine polynomiale ( $n = 2$ ) statt einer linearen Regression durchgeführt (Abb. 27).<sup>51</sup> Die Zahlenwerte entsprechen den im NMR beobachteten Protonenzahlen, beispielsweise lässt sich das bei  $\delta = 5,8$  ppm beobachtete Signal *einem* Proton des 1-Octens zuordnen, die Signale bei 4,9 und 5,0 ppm entsprechen zusammen *zwei* Protonen des 1-Octens, ebenso das Signal bei 2,05 ppm.

<sup>51</sup> Eine exponentielle Näherung könnte eventuell eine bessere Abschätzung liefern, aufgrund der geringen Anzahl und der relativen Ungenauigkeit der Meßwerte ist diese Vorgehensweise jedoch hier nicht angeraten. Die Erstellung der Diagramme und die Berechnung der Regressionsfunktionen erfolgte mit der Software Microcal Origin 6.0.



**Abb. 27:** Polynomiale Regression der Messwerte, Auftrag der Protonenzahl der im NMR beobachtbaren Signale gegen die Reaktionszeit

In Abb. 27 kann man erkennen, dass die Menge an 1-Octen im Reaktionsverlauf gleichmäßig abnimmt (angenähert durch den Verlauf der Polynome), während die Signale des Nonanal **1** gleichmäßig ansteigen. Die aus den Polynomen, die den Verlauf des Konzentrationsabfalls bzw. -anstiegs beschreiben, berechneten Koeffizienten  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

**Tab. 37:** Aus dem Diagramm (Abb. 26) ermittelte Polynomparameter  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$

| Substanz | $\delta$ [ppm] |                   | Polynomparameter |         |                         |
|----------|----------------|-------------------|------------------|---------|-------------------------|
|          |                |                   | $a_0$            | $a_1$   | $a_2$                   |
| 1-Octen  | 5,8            | <b>B</b>          | 1,1011           | -0,0104 | $4,2158 \cdot 10^{-5}$  |
| 1-Octen  | 5,0 + 4,9      | <b>C</b> <b>D</b> | 1,9121           | -0,0196 | $8,5714 \cdot 10^{-5}$  |
| 1-Octen  | 2,05           | <b>E</b>          | 2,2119           | -0,0151 | $2,5774 \cdot 10^{-5}$  |
| Nonanal  | 9,76           | <b>A</b>          | -0,0097          | 0,0024  | $1,9381 \cdot 10^{-5}$  |
| Nonanal  | 1,63           | <b>F</b>          | -0,2040          | 0,0232  | $-8,4715 \cdot 10^{-5}$ |

Mit Hilfe der drei Polynomparameter  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  lassen sich über die Gleichung  $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$  Funktionsgraphen im Diagramm darstellen, die eine recht gute Annäherung der an die Messpunkte darstellen.

Die drei fallenden Polynome beschreiben den zeitlichen Verlauf des Umsatzes, da 1-Octen während der Reaktion verbraucht wird. Damit lassen sich die noch vorhandenen Mengen an 1-Octen nach 60 und 120 Minuten berechnen (Tab. 38).

**Tab. 38:** Aus den Polynomfunktionen berechnete Mengen an 1-Octen nach 60 und 120 Minuten Reaktionszeit

| NMR-Signal $\delta =$<br>(1-Octen) [ppm] | Restmenge [%]<br>nach 60 min | Durchschnittswert<br>(60 min) | Restmenge [%]<br>nach 120 min | Durchschnittswert<br>(120 min) |
|------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| <b>B</b> 5,8                             | 57                           |                               | 43                            |                                |
| <b>C</b> <b>D</b> 5,0 + 4,9              | 55                           | 58 %                          | 41                            | 40 %                           |
| <b>E</b> 2,05                            | 63                           |                               | 35                            |                                |

Bei einer Anfangsmenge von 21,4  $\mu\text{mol}$  1-Octen (vgl. experimenteller Teil, Kap. 4.4.1.5) sind demzufolge nach 60 min noch 12,4  $\mu\text{mol}$  1-Octen vorhanden, nach 120 min noch 8,6  $\mu\text{mol}$ . Da im NMR-Spektrum keine weiteren Nebenprodukte beobachtet werden, kann man davon ausgehen, dass die insgesamt verbrauchte Menge an 1-Octen jeweils komplett in Aldehyde umgesetzt worden ist.

Aus diesen Zahlen lassen sich, unter Berücksichtigung der Katalysatormenge von 1,1  $\mu\text{mol}$ , die *TON* und *TOF* für die Hydroformylierung in Hochdruck-NMR-Röhrchen berechnen:

$$TON(60 \text{ min}) = \frac{21,4 - 12,4 \mu\text{mol}}{1,1 \mu\text{mol}} = \frac{9 \mu\text{mol}}{1,1 \mu\text{mol}} = \underline{8,1}$$

$$TON(120 \text{ min}) = \frac{21,4 - 8,6 \mu\text{mol}}{1,1 \mu\text{mol}} = \frac{12,8 \mu\text{mol}}{1,1 \mu\text{mol}} = \underline{11,6}$$

Entsprechend berechnet sich die *TOF* zu:

$$TOF(60 \text{ min}) = \frac{21,4 - 12,4 \mu\text{mol}}{1,1 \mu\text{mol}} \cdot \frac{1}{1 \text{ h}} = \frac{9 \mu\text{mol}}{1,1 \mu\text{mol}} \cdot \frac{1}{1 \text{ h}} = \frac{8,1}{1 \text{ h}} = \underline{8,1 \text{ h}^{-1}}$$

$$TOF(120 \text{ min}) = \frac{21,4 - 8,6 \mu\text{mol}}{1,1 \mu\text{mol}} \cdot \frac{1}{2 \text{ h}} = \frac{11,6}{2 \text{ h}} = \underline{5,8 \text{ h}^{-1}}$$

Die ermittelten Zahlenwerte liegen in der gleichen Größenordnung wie die bei einem Versuch in Reaktor A unter gleichen Reaktionsbedingungen bestimmten TON und TOF (Tab. 39). Für den Versuch im NMR-Röhrchen sind im Vergleich zum Versuch in Reaktor A weniger hohe Werte für TON und TOF zu erwarten, weil der Reaktionsraum im NMR-Röhrchen nicht mechanisch durchmischt wird, weshalb die Reaktion im Wesentlichen diffusionskontrolliert abläuft.

**Tab. 39:** Vergleich des Versuchs im Hochdruck-NMR-Röhrchen mit einem Versuch in Reaktor A

| Reaktionszeit [min] | Reaktor | Druck [bar] | Temperatur [°C] | Umsatz [%] | Kat. / Substrat-Verhältnis | TON  | TOF [h <sup>-1</sup> ] |
|---------------------|---------|-------------|-----------------|------------|----------------------------|------|------------------------|
| 60                  | NMR     | 60          | 60              | 42         | 1 : 20                     | 8,1  | 8,1                    |
| 60                  | A       | 57          | 60              | 72         | 1 : 19                     | 13,4 | 13,4                   |
| 120                 | NMR     | 60          | 60              | 60         | 1 : 20                     | 11,6 | 5,8                    |
| 120                 | A       | 57          | 60              | 100        | 1 : 19                     | 18,6 | 9,3                    |

LM: THF (Reaktor A) bzw. d<sub>8</sub>-THF (Hochdruck-NMR-Röhrchen), Kat.: 8

### 2.2.14.3 Hydroformylierungen bei 500 bis 5000 bar (Reaktor B)

Eine Darstellung der Ergebnisse von Hydroformylierungen bei 25 °C und 70 bar findet sich in Kapitel 2.2.14.1. Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse (Tab. 40) entstammen Hydroformylierungen von 1-Octen unter hohen Drücken bei Raumtemperatur.<sup>52</sup> Dadurch lässt sich das Problem umgehen, dass während der jeweils mehrstündigen Aufheiz- und Abkühlungsphase keine exakt definierten Reaktionsbedingungen vorherrschen.

**Tab. 40:** Hydroformylierungen von 1-Octen bei Raumtemperatur in Reaktor B

| Druck [bar] | Reaktor | Reaktionsdauer [h] | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] | Octan [%] | Isomere Octene [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] |
|-------------|---------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------------------|-------|--------------|------------|
| 500         | B       | 2,0                | 0,0   | 0,0   | 12,2  | 2,1   | 0,0       | 12,0               | 0,2   | 14,3         | 26,3       |
| 500         | B       | 16,0               | 0,0   | 0,2   | 10,7  | 12,8  | 0,0       | 3,0                | 1,2   | 23,7         | 26,7       |
| 500         | B       | 43,0               | 0,0   | 0,0   | 36,5  | 47,7  | 0,0       | 7,6                | 1,3   | 84,2         | 91,4       |
| 5000        | B       | 2,0                | 0,0   | 0,0   | 16,7  | 2,6   | 0,0       | 20,5               | 0,2   | 19,3         | 39,8       |
| 5000        | B       | 16,0               | 0,0   | 0,0   | 31,5  | 22,1  | 0,0       | 4,1                | 0,7   | 53,6         | 57,7       |
| 5000        | B       | 43,0               | 0,0   | 0,0   | 51,3  | 48,7  | 0,0       | 0,0                | 0,9   | 100,0        | 100,0      |

ϑ = 25 °C, Kat.: 7, LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Werte aus GC/MS

<sup>52</sup> Hydroformylierungen bei Raumtemperatur sind auch in der Literatur [57] beschrieben.

Die Ausbeuten und Umsätze steigen in beiden Druckbereichen im Verlauf der Umsetzung an. Gleichzeitig wird eine Verringerung der Menge an isomeren Olefinen zugunsten einer besseren Ausbeute gefunden. Das n / i-Verhältnis erhöht sich jeweils. Die Umsatzzahlen TON und TOF werden berechnet und mit Versuchen bei einem Druck von 70 bar (in Reaktor A) verglichen (Tabelle 41).

**Tab. 41:** Vergleichender Überblick über die erreichten *TON / TOF*

| <b>TON</b> | <b>70 bar</b> | <b>500 bar</b> | <b>5000 bar</b> | <b>TOF [h<sup>-1</sup>]</b> | <b>70 bar</b> | <b>500 bar</b> | <b>5000 bar</b> |
|------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------------------|---------------|----------------|-----------------|
| 2 h        | 37            | 22             | 34              | 2 h                         | 16,8          | 11,0           | 17,1            |
| 16 h       | 56            | 26             | 48              | 16 h                        | 3,4           | 1,6            | 3,0             |
| 43 h       | 207*          | 80             | 76              | 43 h                        | 3,0*          | 1,9            | 1,9             |

\*nach 67 h

\* nach 67 h

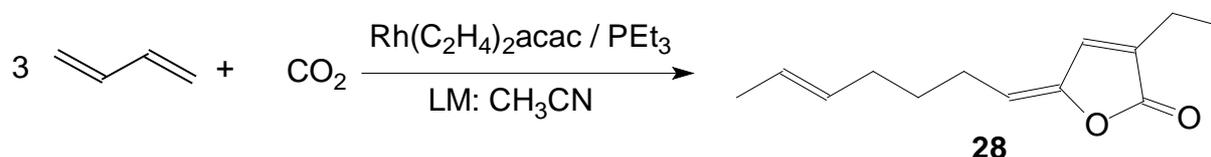
Erwartungsgemäß steigt die *TON* mit fortschreitender Reaktionszeit an. Der nach 67 h höhere Wert für den Versuch in Reaktor A bei 70 bar gegenüber den Werten der Versuche bei 500 bzw. 5000 bar in Reaktor B nach 43 h resultiert vor allem aus der größeren Menge 1-Octen, die in Reaktor A eingesetzt worden ist, insbesondere dem deshalb dreifach höheren Verhältnis von Substrat- zu Katalysatormenge. Die ermittelten Werte für die *TOF* sind am Beginn der Reaktionsdurchführung relativ hoch, um dann im weiteren Verlauf der Reaktion langsam abzusinken, was auf die Abnahme der Olefinkonzentration zurückzuführen ist. Für die Versuche bei 5000 bar sind die *TOF* in gleicher Größenordnung wie für den Versuch bei 70 bar in Reaktor A, trotz des dreifach höheren Substrat-/ Katalysator-Verhältnisses.

Im direkten Vergleich der in Reaktor B durchgeführten Experimente bei 500 und 5000 bar erkennt man, dass sowohl *TON* als auch *TOF* vom Reaktionsdruck abhängig sind. Der Einfluss des hohen Drucks ist allerdings nur an Anfang der Reaktion stark ausgeprägt, im weiteren Verlauf nähern sich die bei verschiedenen Drücken ermittelten Werte einander an.

## 2.3 Cooligomerisierung von Butadien und CO<sub>2</sub>

### 2.3.1 Rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub>

Anknüpfend an die Untersuchungen zur palladiumkatalysierten Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und Kohlendioxid<sup>[34]</sup> ist es die Zielsetzung, den Einfluss hoher Drücke auf die rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung zu ermitteln. In der Literatur<sup>[58,59]</sup> sind für diese Reaktion Ausbeuten von maximal 6,8 % beschrieben. Es lassen sich unter den dort beschriebenen Versuchsbedingungen bei 120 °C C<sub>13</sub>-γ-Lactone<sup>53</sup> darstellen, die aus einem Molekül CO<sub>2</sub> und drei Butadieneinheiten aufgebaut werden (Schema 10).



**Schema 10:** Rhodiumkatalysierte 3 : 1-Cooligomerisierung von CO<sub>2</sub> und 1,3-Butadien

In den hier durchgeführten Experimenten werden bei einem Reaktionsdruck von 45 bar und einer Temperatur von 105 °C mehrere Produkte gebildet: Neben C<sub>9</sub>-δ-Lacton **5** und verschiedenen C<sub>13</sub>-γ-Lactonen (u.a. **28**) treten Butadiendimere (vorwiegend 4-Vinylcyclohexen) und -oligomere sowie Undecatriencarbonsäuren auf. Tabelle 42 zeigt die mittels GC/MS-Analyse bestimmte Produktverteilung.

**Tab. 42:** Rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung von CO<sub>2</sub> und 1,3-Butadien bei verschiedenen Drücken

| Druck [bar] | Reaktor | Temp. [°C] | 4-Vinylcyclohexen [%] | andere Butadiendimere [%] | C <sub>9</sub> -δ-Lacton <b>5</b> [%] | Σ C <sub>13</sub> -γ-Lactone [%] | Säuren [%] | Oligomere [%] | sonstige Produkte [%] |
|-------------|---------|------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------|---------------|-----------------------|
| 45          | A       | 105        | 33,9                  | 1,7                       | 5,0                                   | 40,0                             | 10,4       | 7,8           | 1,2                   |
| 1700        | B       | 105        | 51,0                  | 30,9                      | 1,1                                   | 7,5                              | 0,7        | 1,3           | 7,5                   |

Kat.: Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>acac/PEt<sub>3</sub> **29**, LM: CH<sub>3</sub>CN, Werte aus GC/MS,

Σ C<sub>13</sub>-γ-Lactone = Summe von **28** und der isomeren γ-Lactone

Bei 1700 bar wird keine Steigerung der Ausbeuten an **28** erzielt. Auffällig ist der bei höherem Reaktionsdruck zunehmende Anteil an Nebenprodukten, insbesondere der Dimerisierungsprodukte (vorwiegend 4-Vinylcyclohexen). Es ist keine höhere Selektivität bei der Bil-

<sup>53</sup> Das Hauptprodukt der Umsetzung ist 2-Ethyl-2,4,9-undecatrien-4-olid (**28**).

dung von C<sub>13</sub>- $\gamma$ -Lactonen (**28** und Isomere) gegenüber C<sub>9</sub>- $\delta$ -Lacton **5** zu erkennen. Die Mengenverhältnisse von **5** zu **28** (Isomerengemisch) betragen 1 : 8,0 bei 45 bar und 1 : 6,8 bei 1700 bar. Die präparative Auftrennung des Produktgemischs gestaltet sich in beiden Fällen schwierig, so dass es nicht gelingt, **28** oder das Gemisch der isomeren Lactone in Reinform zu isolieren. Versuche zur Trennung des Reaktionsgemischs mittels Säulenchromatographie oder anderer Chromatographieverfahren führen zu nicht befriedigenden Ergebnissen. Lediglich die HPLC liefert im Analysemaßstab eine brauchbare Auftrennung des Reaktionsgemischs.

### 2.3.2 Versuche zur Butadien-Quantifizierung über <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

Bei der Cooligomerisierung von CO<sub>2</sub> und Butadien ist es eine experimentelle Schwierigkeit, eine definierte Menge Butadien zuzuführen. Eine praktikable Methode ist das Einkondensieren von gasförmigem Butadien in den vorgekühlten Hochdruckbehälter (Kap. 4.4.3). Da die Bestimmung der Butadienmenge hier nur über Massendifferenzmessungen erfolgt, bei denen die Gesamtmasse des zu wiegenden Druckbehälters unverhältnismäßig größer ist als die zu bestimmende Butadienmasse, ist diese Methode nicht sonderlich exakt.

Es wird eine Methode entwickelt, den Anteil an Butadien im Reaktionsgemisch direkt, mittels quantitativer <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, zu bestimmen. Die Details finden sich im experimentellen Teil, Kap. 4.4.3.3.

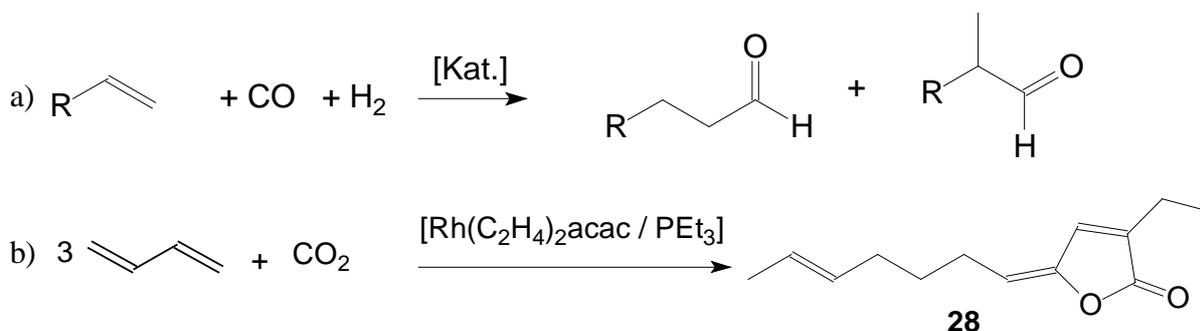
## 3 Zusammenfassung und Ausblick

### 3.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss hoher Reaktionsdrücke auf homogen katalysierte Reaktionen betrachtet.

Die experimentellen Arbeiten wurden in einem neu konstruierten Versuchsstand durchgeführt, der Versuche in verschiedenen Druckbereichen von bis zu 100 bar bzw. bis zu 7000 bar unter Inertbedingungen ermöglicht.

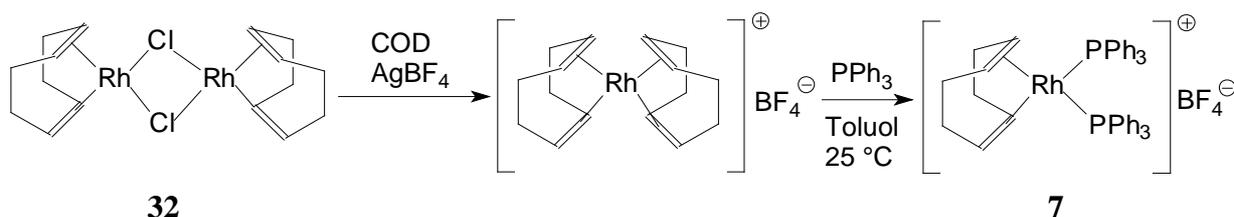
Beispielhaft für verschiedene homogen katalysierte Reaktionen wurde zum einen die Hydroformylierung von Olefinen, zum anderen die rhodiumkatalysierte 3 : 1-Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> unter hohem Druck untersucht (Schema 11).



**Schema 11:** Unter hohen Drücken untersuchte Reaktionen:

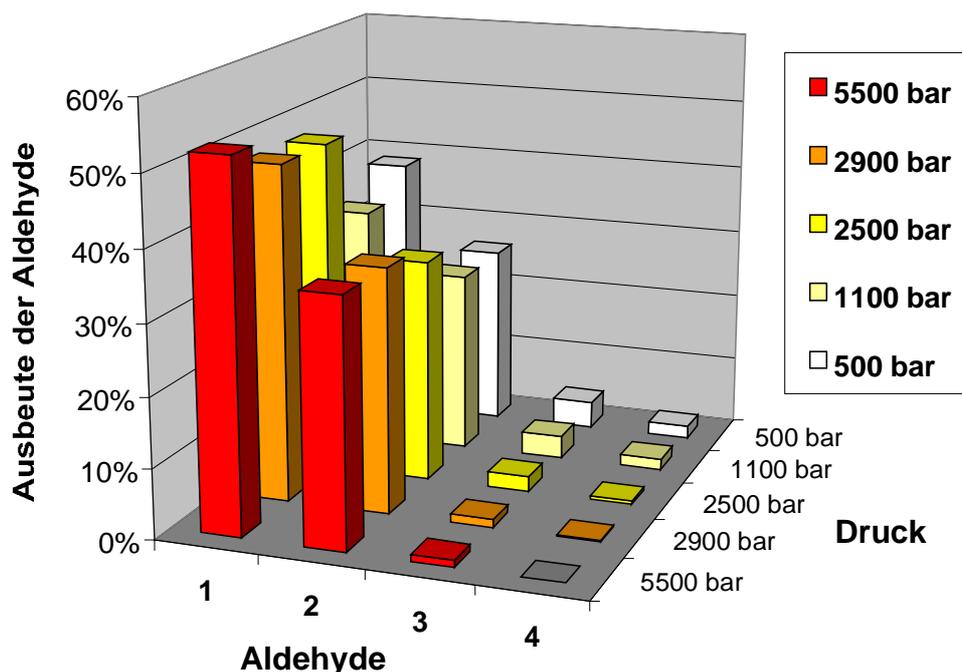
- Hydroformylierung von Olefinen
- Rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub>

Für die Untersuchungen zur Hydroformylierung von Olefinen wurde als geeigneter Rhodiumkatalysator Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (**7**) gefunden, der auf einer abgewandelten Syntheseroute (Schema 12) dargestellt und als Katalysator für die Hydroformylierung eingesetzt wird. Der Katalysator wurde auch in einem Versuch ohne Lösungsmittel auf Langzeitstabilität und Aktivität getestet. Bei diesem Versuch wurde eine *TON* von 53000 erreicht.



**Schema 12:** Abgewandelte Syntheseroute zur Darstellung von **7**

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen wurde der Einfluss hoher Drücke auf Selektivitäten und Ausbeuten ermittelt. Es zeigt sich, dass die Produktverteilung der Aldehyde unter dem Einfluss hoher Drücke verändert ist. In Versuchen bei 70 bar wird eine Isomerisierung des 1-Octens beobachtet. Aufgrund dieser Olefin-Isomerisierung entstehen neben den *n*- und *iso*-Produkten Nonanal **1** und 2-Methyloctanal **2** auch zwei weitere Aldehyde, 2-Ethylheptanal **3** und 2-Propylhexanal **4**. Bei Experimenten mit höheren Drücken von bis zu 5500 bar wird die Isomerisierung stark zurückgedrängt, so dass lediglich **1** und **2** als Produkte nachweisbar sind. Abbildung 28 veranschaulicht die Änderung der Produktverteilung.



**Abb. 28:** Änderung der Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen im Druckbereich von 500 bis 5500 bar.

In weiteren Untersuchungen zur Hydroformylierung wurde bei Zumischung von Argon als Fremdgas eine verminderte Aktivität festgestellt, die auf die reduzierten Partialdrücke von  $H_2$  und  $CO$  zurückgeführt wird. Bei Zumischung von  $CO_2$  wurden hingegen erhöhte Aktivitäts- und Selektivitätswerte gefunden. Der promovierende Effekt der  $CO_2$ -Zumischung ist erklärbar, wenn das System als ein mit  $CO_2$  expandiertes Lösungsmittel betrachtet wird.

In Experimenten, bei denen statt gasförmigem Synthesegas festes Paraformaldehyd als  $CO/H_2$ -Quelle eingesetzt wurde, zeigt sich, dass eine Vielzahl von Nebenprodukten auftritt, die bei der Hydroformylierung mit Synthesegas nicht beobachtet wird. Zudem resultieren aus der Schwerlöslichkeit von Paraformaldehyd in organischen Lösungsmitteln experimentelle Schwierigkeiten, die diese Methode für die Hydroformylierung ungeeignet erscheinen lassen.

Zeitabhängige Messungen zum Reaktionsverlauf der Hydroformylierung wurden sowohl bei Drücken von bis zu 70 bar als auch im Druckbereich von bis zu 5000 bar durchgeführt, zusätzlich durch in-situ NMR-spektroskopische Messungen bei 60 bar. Die NMR-spektroskopische Analyse und die gaschromatographische Untersuchung von Einzelproben wurden zur Stoffmengenbilanzierung eingesetzt und ermöglichten die Berechnung von *TON* und *TOF*.

Im Vergleich der Experimente zeigt sich generell, dass durch den Einsatz hoher statischer Reaktionsdrücke eine Steigerung der Ausbeuten und Selektivitäten auch bei der Hydroformylierung erreichbar ist.<sup>54</sup> Neben einer Steigerung der Gesamtausbeute an Aldehyden von bis zu 22 %<sup>55</sup> sind unter hohem Druck durch Verringerung der Menge an Nebenprodukten auch höhere Produktselektivitäten von bis zu 100 % erreicht worden.

Die Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> wurde mit dem Rhodium-Katalysator Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(acac) **29a** durchgeführt. Es zeigte sich, dass durch den Einsatz hoher Drücke keine Steigerung der Ausbeute des C<sub>13</sub>- $\gamma$ -Lactons **28** erreicht wird. Stattdessen wird unter hohem Druck die Dimerisierung von 1,3-Butadien zu 4-Vinylcyclohexen zur Hauptreaktion. Das Verhältnis der beiden Lactone **5** und **28** im Reaktionsgemisch ist druckunabhängig. Zur Vereinfachung der Stoffbilanzierung wurde versucht, die gelöste Menge an 1,3-Butadien mittels quantitativer <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Die prinzipielle Eignung der Methode konnte nachgewiesen werden, wobei Ergebnisse mit einer Genauigkeit von bis zu 8,5 % (relativ) erhalten wurden.

---

<sup>54</sup> beispielsweise bei der Hydroformylierung substituierter Butene, Kap. 2.2.12.1

<sup>55</sup> bei einer Erhöhung des Reaktionsdrucks von 500 auf 5500 bar und bei einer Temperatur von 70 °C

## 3.2 Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt auf, dass der Einsatz hoher statischer Drücke bei homogen katalysierten Reaktionen zu erhöhten Ausbeuten und verbesserten Selektivitäten führen kann. Da hier nur zwei exemplarisch ausgewählte Umsetzungen untersucht werden konnten, sind weitere Untersuchungen notwendig, um Erkenntnisse über den Druckeinfluss bei weiteren homogen katalysierten Reaktionen zu erhalten. Es ist vorstellbar, dass eine gesteigerte Selektivität unter hohem Druck Reaktionsführungen ermöglicht, die unter Standardreaktionsbedingungen nicht möglich sind. Weiterhin könnten Reaktionen, die an temperaturempfindlichen Substraten stattfinden sollen, unter milderen Bedingungen, d.h. bei erhöhtem Druck, aber verminderten Temperaturen, durchgeführt werden. Hierzu sind weitere Forschungen erforderlich.

Die rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> führte unter Hochdruckbedingungen nicht zu einer Erhöhung der Ausbeuten von C<sub>13</sub>- $\gamma$ -Lacton **28**. Hier sind weitere Arbeiten nötig, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Insbesondere muss die Reaktion von 1,3-Butadien zu Dimeren und Polymeren wirkungsvoll unterdrückt werden. Eine verbesserte Methode zur Quantifizierung von Butadien in Reaktionslösungen könnte zukünftige Untersuchungen im Bereich der Cooligomerisierung erheblich vereinfachen.

Die Änderung der Produktverteilung bei der Hydroformylierung von Olefinen unter hohem Druck sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Eine nähere Betrachtung der auftretenden Katalyseintermediate und eine Katalysatorrückgewinnung könnte Aufschluss über die Einflüsse hoher Drücke auf den Reaktionsmechanismus geben. Mit spektroskopischen Methoden könnten detailliertere Einblicke in den molekularen Ablauf der Hydroformylierung unter Hochdruckbedingungen erhalten werden. Es ist zu erwarten, dass der unter hohem Druck vorliegende Katalysator sich von dem unter moderatem Druck aktiven System unterscheidet.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Ausgangsverbindungen

Alle Katalysatoren und Substrate wurden mittels Schlenktechnik<sup>[60]</sup> in einer trockenen Argonatmosphäre gehandhabt. Die verwendeten Lösungsmittel waren ebenfalls wasser- und sauerstofffrei (laut Herstellerangaben) und wurden unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Die Gase wurden in folgender Reinheit eingesetzt: Ethylen 3.5 (Messer), Wasserstoff 5.0 (Messer), Kohlenmonoxid 3.7 (Air Liquide), Synthesegasmischung 1:1, CO: 4.7, H<sub>2</sub>: 6.0 (Messer), Kohlendioxid 4.5 (AGA), 1,3-Butadien (99 %, stabilisiert mit *p-tert.*-Butylcatechol, Aldrich). Die Feinchemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Fluka, Riedel-de Haën und ABCR bezogen und wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Ausnahmen:

- 1-Octen wurde über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und unter Argon aufbewahrt.
- Acetylaceton wurde vor dem Einsatz in der Synthese jeweils frisch destilliert.

Im experimentellen Teil angegebene Dichten von Flüssigkeiten sind aus [1] und [61] ermittelt worden.

Zur Trennung und zur Analyse der Produktmischungen wurden verwendet:

- Dünnschichtchromatographie: Polygram<sup>®</sup> ALOX N/UV<sub>254</sub> Fertigfolien, 0,2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator, Macherey-Nagel, und Polygram<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub> Fertigfolien, 0,25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, Macherey-Nagel
- Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0,063-0,2 mm (Fluka)
- Harrison Research Chromatotron Y56, mit Analtech Silica Gel Chromatotron Rotoren
- C,H-Elementaranalysen wurden von der Abteilung für Analytik (FZK, ITC-CPV) sowie von der Universität Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie, durchgeführt.
- Hochdruckflüssigkeitschromatographische Trennungen wurden mit Hilfe der Geräte Gynkotec HPLC 300 und 480 vorgenommen. Das Laufmittel ist Acetonitril bzw. ein Gemisch aus 80 % H<sub>2</sub>O und 20 % MeOH. Die einzelnen Produktfraktionen wurden mittels UV-Detektor im Wellenlängenbereich von 190 bis 400 nm detektiert.
- Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Schmelzpunktbestimmungsgeräts Büchi B-545 an Luft bestimmt und sind unkorrigiert.

## 4.2 Beschreibung des experimentellen Aufbaus

Die Grundstruktur der Versuchsapparatur (Abb. 3) ist bereits in Kapitel 2.1 erläutert worden. Das folgende Kapitel befasst sich mit den technischen Details und experimentellen Erfordernissen bei der Durchführung von Hochdruckreaktionen. Die Bezeichnungen der Ventile und Druckbehälter<sup>56</sup> beziehen sich wiederum auf Abbildung 3.

### 4.2.1 Gasdosierung und –zuführung

Über das Gasverteilsystem werden die benötigten Gase in die Apparatur eindosiert. Zur Verfügung stehen: Wasserstoff (über H24), Kohlenmonoxid (über H23), eine Synthesegasmischung im Verhältnis 1 : 1 (über H25) und Kohlendioxid (über H22). Neben der Möglichkeit, die einzelnen Gase bzw. Gasmischungen direkt zuzuführen, ist ein zusätzlicher Gasmischbehälter eingebaut, der die Mischung beliebiger Gasanteile bis zu einem Gesamtdruck von 100 bar erlaubt (über H21/H20).

Mit Ausnahme von CO<sub>2</sub> und der Gasmischung im Gasmischbehälter werden alle Gase mit Hilfe von Flaschendruckminderern (Linde bzw. Druva, FMD 500-16, 50 bzw. 200 bar) entnommen und direkt auf die Hauptleitung des Gasverteilsystems geleitet. Zu Überwachungszwecken sind zwei analoge Manometer (Wika, Klingenberg: 100 bar) an der Hauptleitung bzw. am Gasmischbehälter installiert.

Zu Test- und Reinigungszwecken wird ölfreie Druckluft mit einem Druck von 8 bar eingesetzt. Diese Zuführung ist mit dem Überdruckventil V2 (Nupro: 10 bar) abgesichert und wird mit dem Kugelhahn H15 zur Hauptleitung abgeschlossen. Eine weitere Zuführung kann mit getrocknetem und sauerstofffreiem Argon oder einem Vakuum belegt werden.

---

<sup>56</sup> Bezugsquellen:

- Hochdruckbehälter, Ventile, Rohre: Sitec Sieber Engineering AG, Aschbach 621, CH-8124 Maur/Zürich
- Schrittmotor und Steuerung: SIG-Positec Automation GmbH, Breslauer Straße 7, D-77933 Lahr
- Verschraubungen und Zubehör (Swagelok, Whitey, Nupro):  
B.E.S.T. Ventil & Fitting GmbH, Heinrich-Hertz-Straße 5, D-76694 Forst
- Druckmeßumformer: WIKA GmbH, Alexander-Wiegand-Straße, D-63911 Klingenberg
- Druckaufnehmer: EBM Brosa GmbH, Max-Planck-Straße 6, D-88069 Tettang
- Temperaturregler: Horst GmbH, Bitzenheimer Weg 10, D-64653 Lorsch
- Flaschendruckminderer: Linde Techn. Gase GmbH, Daimlerstraße 27-33, D-70825 Korntal-Münchingen
- Flaschendruckminderer: GCE-DruVa GmbH, Wernher-von-Braun-Straße 5-7, D-69214 Eppelheim

### 4.2.2 Reaktor A für Reaktionen bis zu 100 bar

Der Edelstahlreaktionsbehälter A mit einem Innenvolumen von 80 ml (FZK, ITC-CPV Nr.8: 1998) wird zu Versuchen im Druckbereich von bis zu 100 bar eingesetzt. Dieser ist bis zu einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von bis zu 250 °C zugelassen und mit einem NiCr-Ni-Thermoelement zur Messung der Innentemperatur (FZK, BTI: 1999) ausgerüstet, das bis zum Boden des Reaktionsraums reicht, um somit direkt die Temperatur in der Lösung zu erfassen. Ein elektronischer Druckaufnehmer (Wika: S10, 0 bis 250 bar) dient zur Messung des Gasdrucks, weiterhin befindet sich aus Sicherheitsgründen im Deckel des Reaktionsdruckbehälters das Überdruckventil V1 (Nupro, auf 150 bar kalibriert).

Zum Befüllen des Reaktors mit Eduktlösung und Entnahme der Produktlösung wird eine 1/16“-Edelstahlkapillare mit Kugelhahn H12 (Swagelok) verwendet, die bis zum Boden des Reaktionsraums reicht. Sowohl Befüllen als auch Entleeren des Reaktors kann unter Inertbedingungen erfolgen. Als Gaszu- und abführung wird ein 1/4“-Rohr mit aufgesetztem Kugelhahn H11 (Whitey) verwendet. Der Reaktor steht zur Beheizung in einem Silikonölbad, das durch einen IKA-Magnetrührgerät von unten beheizt wird (Temperaturkontrolle durch IKA-Temperaturregler). Durch ein sich im Reaktionsraum befindliches Magnetührstäbchen kann die Lösung gerührt werden, wodurch der Kontakt zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase verbessert wird.

#### 4.2.2.1 Abschätzung des Phasenverhaltens bei der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel für die Hydroformylierung in Reaktor A

Die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel für die Hydroformylierung bei einer Temperatur 70 °C wirft die Frage auf, inwiefern das Lösungsmittel trotz seines niedrigen Siedepunkts von 40 °C<sup>[1]</sup> unter den Reaktionsbedingungen flüssig vorliegt. Die Dampfdruckkurve von Dichlormethan ist in Abb. 29 dargestellt.

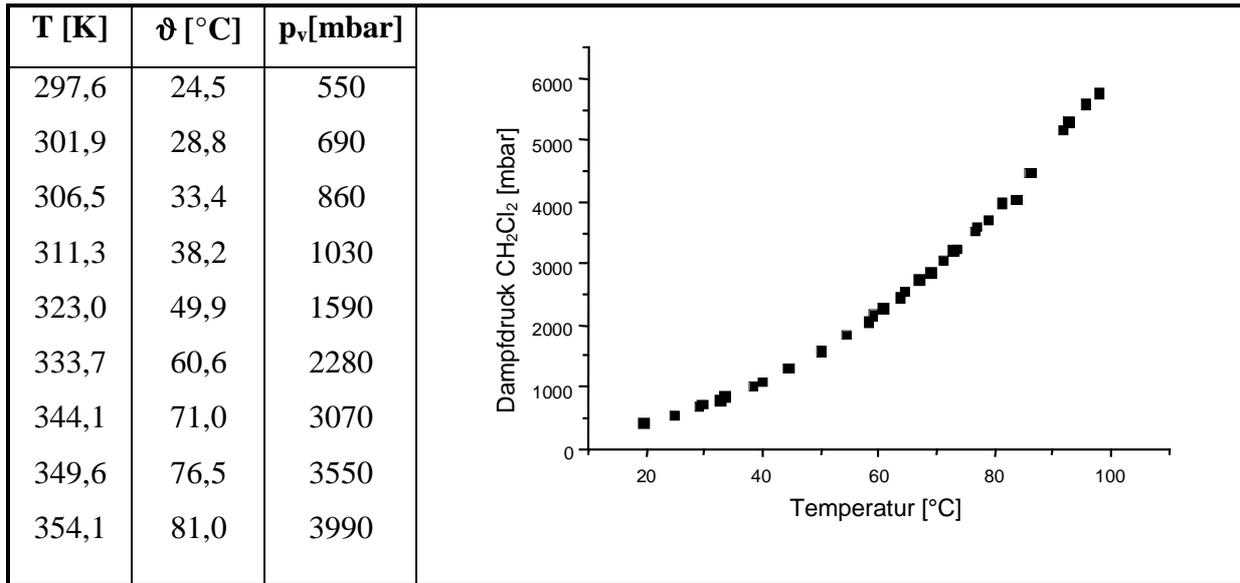


Abb. 29: Tabellierte Dampfdrücke und Dampfdruckkurve von Dichlormethan<sup>[62]</sup>

Bei der üblicherweise verwendeten Reaktionstemperatur von 70 °C beträgt der Dampfdruck von Dichlormethan 3,0 bar (Abb. 29). Bei bekanntem (Synthesegas-) Druck von 70 bar bei 25 °C kann die Zusammensetzung des Gemisches bei 70 °C in der Gasphase abgeschätzt werden (das Verhalten der Gase sei hier als „ideal“ vorausgesetzt).

Das Synthesegasgemisch weist einen Druck von 70 bar bei 25 °C (= 298,15 K) auf. Dann gilt:

$$p_E = \frac{T_E}{T_A} \cdot p_A = \frac{343,15 \text{ K}}{298,15 \text{ K}} \cdot 70 \text{ bar} = 80,57 \text{ bar bei } 70 \text{ °C} \text{ [63]}$$

Es gilt das ideale Gasgesetz<sup>[64]</sup>  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ , daraus folgt:

$$(p_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{CO/H}_2}) \cdot V_{\text{Gas}} = (n_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + n_{\text{CO/H}_2}) \cdot R \cdot T, \text{ wobei } V_{\text{Gas}} \text{ der zur Verfügung stehende}$$

Gasraum im Reaktor ist, mit  $V_{\text{Gas}} = 30 \text{ ml} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ , und mit  $R = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  gilt:

$$n_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + n_{\text{CO/H}_2} = \frac{(p_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + p_{\text{CO/H}_2}) \cdot V_{\text{Gas}}}{R \cdot T} = \frac{(300000 \text{ Pa} + 8057000 \text{ Pa}) \cdot 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 343,15 \text{ K}} = 87,87 \text{ mmol}$$

Da der Synthesegasdruck unter den gegebenen Bedingungen 80,57 bar beträgt, lässt sich auf gleiche Weise die Stoffmenge von Synthesegas zu 84,72 mmol berechnen. Aus der Differenz von 87,87 mmol – 84,72 mmol = 3,15 mmol lässt sich die Stoffmenge an Dichlormethan in der Gasphase berechnen: Da insgesamt 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (entsprechend 66,25 g bei einer Dichte von  $\rho = 1,325 \text{ g/cm}^3$  <sup>[61]</sup>, also eine Stoffmenge von 780,0 mmol bei einer Molmasse von

84,93 g/mol) als Lösungsmittel eingesetzt werden, beträgt der verdampfte Anteil:  $\frac{3,15 \text{ mmol}}{780,0 \text{ mmol}} = \underline{0,40 \%}$ .

Diese einfache Abschätzung zeigt, dass der Großteil des niedrigsiedenden Lösungsmittels Dichlormethan unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen als Flüssigkeit vorliegt und nur zu einem geringen Anteil in die Gasphase übergeht.

### 4.2.3 Reaktor B für Reaktionen bis zu 7000 bar

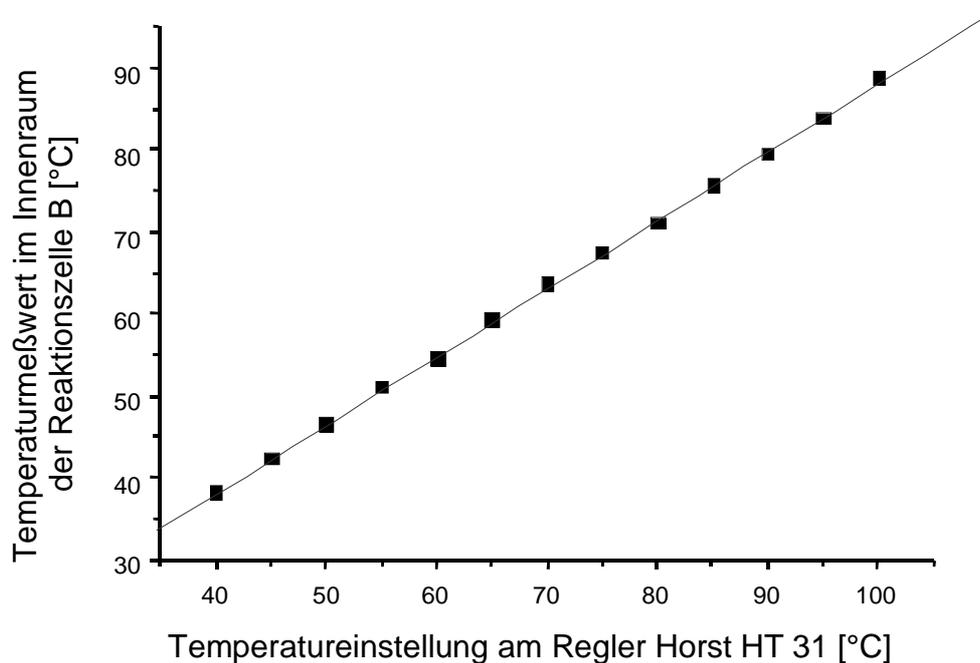
Der Hochdruckteil der Apparatur erlaubt Versuchsdurchführungen im Druckbereich von bis zu 7000 bar, begrenzt durch die aus Sicherheitsgründen eingebaute Berstscheibe (Sitec) mit einer Toleranz von  $\pm 10 \%$ . Aus diesem Grund werden nur Versuche bis zu einem Anfangsdruck von 6000 bar durchgeführt, um nach dem Aufheizen 7000 bar nicht zu überschreiten. Der Hochdruckteil der Apparatur gliedert sich wiederum in zwei Teilbereiche, den Niederdruckabschnitt mit einem zulässigen Druckbereich von bis zu 70 bar (Verschraubungen von Swagelok) und dem Hochdruckabschnitt mit einem zulässigen Druckbereich von bis zu 7000 bar (Hochdruckzubehör von Sitec). Der Niederdruckabschnitt beinhaltet den Mischbehälter M (Whitey) mit einem Innenvolumen von 75 ml, der über das Steigrohr E2 unter Inertbedingungen mit der Edukt-Lösung befüllt wird. Die Eduktlösung lässt sich im Mischbehälter M mittels eines PTFE-überzogenen Magnetrührstäbchens, das von außen angetrieben wird, durchmischen, um eine bessere Gassättigung zu erzielen. Der untere Auslass des Mischbehälters M ist über den Niederdruck-Kugelhahn H4 (Swagelok) und das Hochdruckventil H5 (Sitec) mit einer elektrischen Spindelpresse (Sitec) verbunden. Mit Hilfe dieser Spindelpresse kann die Eduktlösung in den Reaktionsbehälter gedrückt und auf bis zu 7000 bar komprimiert werden. Als Reaktionsbehälter dient die Edelstahl-Sichtzelle mit zwei Saphirfenstern, „Reaktor B“ (Sitec), die im Druckbereich von bis zu 7000 bar und im Temperaturbereich von bis zu 200 °C betrieben werden kann. Das Innenvolumen der Sichtzelle beträgt 2,2 ml, dieses Volumen wird während der Reaktion ausschließlich durch Konvektion durchmischt, eine von außen wirkende Rührvorrichtung ist nicht vorgesehen. Die Reaktionszelle lässt sich mittels eines außen angebrachten Heizmantels elektrisch beheizen. Hierzu steht ein elektronischer Regler (Horst, HT 31) zur Verfügung. An diesen ist sowohl der elektrische Heizmantel als auch ein Thermoelement (FZK, BTI: 1999) angeschlossen, wodurch ein geschlossener Regelkreis für die Heiztemperatur resultiert. Die Messung und Aufzeichnung der Temperatur erfolgt über ein weiteres, baugleiches Thermoelement. Dieses reicht, im Gegensatz zur Anordnung bei Reaktor A, nicht bis in den Reaktionsraum hinein, es besteht aber durch die Montage

im Edelstahlblock (in einer Tiefe von 1 cm im Material) ein ausreichender Wärmekontakt mit der Hochdruckzelle. Durch die zwei Saphirfenster und eine beleuchtete Spiegelkonstruktion lässt sich der Reaktionsraum innerhalb des Reaktors B beobachten. Im Bereich des Reaktionsraums, der mit Hilfe der beiden Hochdruckventile H6 und H7 (Sitec) abgeschlossen werden kann, befinden sich neben der Hochdruckzelle noch ein elektronischer Druckmessumformer (Brosa, Tettngang: EBM 6045.V, bis 8000 bar) und die oben beschriebene Berstscheibe. An den unteren Absperrhahn H7 der Hochdruckzelle schließt sich ein Auslauf mit Niederdruck-Kugelhahn H8 an, mit dessen Hilfe die Reaktionslösung unter Inertbedingungen der Apparatur entnommen werden kann. Eine Rohrleitung verbindet diesen Abzweig zum Auslauf über H9 mit der Gaszuführung und dem Mischbehälter, so dass sich ein geschlossenes System ergibt.

Die Messwertaufnahme sowie die Steuerung der elektrischen Spindelpresse erfolgt über einen PC (Betriebssystem: Windows 95). Zur Erfassung der Messwerte (Druck und Temperatur der Reaktoren A und B) wird ein Analog-Digital-Umformer verwendet (Hewlett Packard, HP 34970A Data Acquisition / Switch Set), der die digitalisierten Messdaten über eine serielle Verbindung an den PC weiterleitet. Als Software wird die HP BenchLink Data Logger Software für HP 34970A eingesetzt. Die NiCr-Ni-Thermoelemente sind jeweils direkt an den HP A/D-Wandler angeschlossen (Spannungsmessung), der Druckaufnehmer in Reaktor A wird über eine externe Stromversorgung (FZK, ITC-CPV: 1999) im 2-Leiter-Strom-Meßmodus betrieben. Der Druckmessumformer des Hochdruckteils ist an eine Sitec-Messanzeige (SA1, Security Switch) angeschlossen, die ihre Messwerte als Spannungssignale an den A/D-Wandler übergibt. Die Sitec-Messanzeige dient weiterhin dazu, bei Erreichen eines einstellbaren Höchstdrucks in der Apparatur ein „Stop“-Signal an die Spindelpressen-Motorsteuerung zu übermitteln. Die Spindelpresse wird durch einen Schrittmotor angetrieben (SIG-Positec, Lahr: VRDM 3913/50 LWC). Die Steuerung des Motors erfolgt durch eine programmierbare Positionier- und Ablaufsteuerung (SIG-Positec: WDP 3-014), die über eine serielle Schnittstelle mit dem Laborrechner verbunden ist und über diesen ihre Programmierung bezieht (Software: ProOED 3.0). Parameter des an die Steuerung übertragenen Programms sind neben der Drehrichtung des Motors dessen Geschwindigkeit (und damit auch die Geschwindigkeit des Druckaufbaus  $\Delta p/\Delta t$ ) und die Möglichkeit der Abschaltung der Motorleistung bei Erreichen des Maximaldrucks (Rückkopplung über Druckmessumformer und Druckanzeige Sitec SA1). Zusätzlich sorgen Endschalter an den Begrenzungen des zulässigen Spindelpressen-Fahrbereichs für ein rechtzeitiges Abschalten des Spindelpressenantriebs.

#### 4.2.4 Kalibrierung der Temperaturregelung und -messung

Da die Temperaturmessung in der Hochdruckzelle lediglich im Außenmantel der Zelle und nicht innerhalb der Reaktionslösung erfolgt, muss eine Kalibrierung vorgenommen werden. Die Zelle wird hierzu mit Flüssigkeit gefüllt (Wasser), und bei stufenweisem Aufheizen werden mit einem zweiten Thermoelement die Temperaturen innerhalb der Flüssigkeit ermittelt. Aus den Messwerten für die Innentemperatur und der zugehörigen Reglereinstellung wird eine Kalibriergerade erstellt. Mit Hilfe dieser Grafik (Abb. 30) werden die geeigneten Einstellungen des Temperaturreglers ermittelt, um die während der Versuchsdurchführung unter hohem Druck gewünschten, aber nicht direkt messbaren Innentemperaturen zu erhalten.



**Abb. 30:** Kalibriergerade für die Temperaturregelung in der Hochdruckreaktionszelle (Reaktor B)

Die Beheizung von Reaktor A erfolgt durch Eintauchen in ein Silikonölbad, das auf einem Laborrührgerät steht. Je nach Eintauchtiefe tritt hier das Problem der Hysterese in den Vordergrund, da die Heizung räumlich entfernt von der Temperaturregelung durch das Thermoelement wirkt, sich der Boden des Reaktors aber in direkter Nähe der Wärmequelle befindet. Im Druck-Zeit-Diagramm sind dann trotz „konstanter“ Temperatur Oszillationen zu erkennen, da sich die wechselnde Temperatur direkt auf den Gasdruck auswirkt.<sup>57</sup> Da

<sup>57</sup> Alternativ könnte die Beheizung des Reaktors auch durch einen elektrisch beheizten Metallblock erfolgen, der durch seine hohe Wärmekapazität und aufgrund der direkten Temperaturregelung eine bessere Temperaturkonstanz aufweist.

allerdings für die beschriebenen Experimente keine passende elektrische Heizung zur Verfügung stand, wurde auf die Beheizung mittels Silikonölbad zurückgegriffen.

Die Beheizung von Reaktor B erfolgt über einen elektrischen Heizmantel. Da das zur Temperaturkontrolle eingesetzte Thermoelement unmittelbar zwischen Heizung und Reaktoraußenwand angebracht ist, wirkt die Temperaturregelung viel direkter. Da zudem das zweite Thermoelement, dessen Meßwerte aufgezeichnet und protokolliert werden, innerhalb der Reaktorhülle befestigt ist, macht sich hier die große Wärmekapazität der Hochdruckzelle ausgleichend bemerkbar. Dennoch sind auch hier Schwankungen im Druckverlauf zu beobachten, da in der Zelle kein Gasraum, sondern ausschließlich eine flüssige Phase vorhanden ist. Schon geringe Temperaturschwankungen werden deshalb als Druckschwankungen im Bereich von einigen bar erkennbar. Relativ zum hohen Reaktionsdruck von beispielsweise 5000 bar sind diese Schwankungen jedoch nur gering.

### 4.2.5 Kalibrierung der Druckmessung

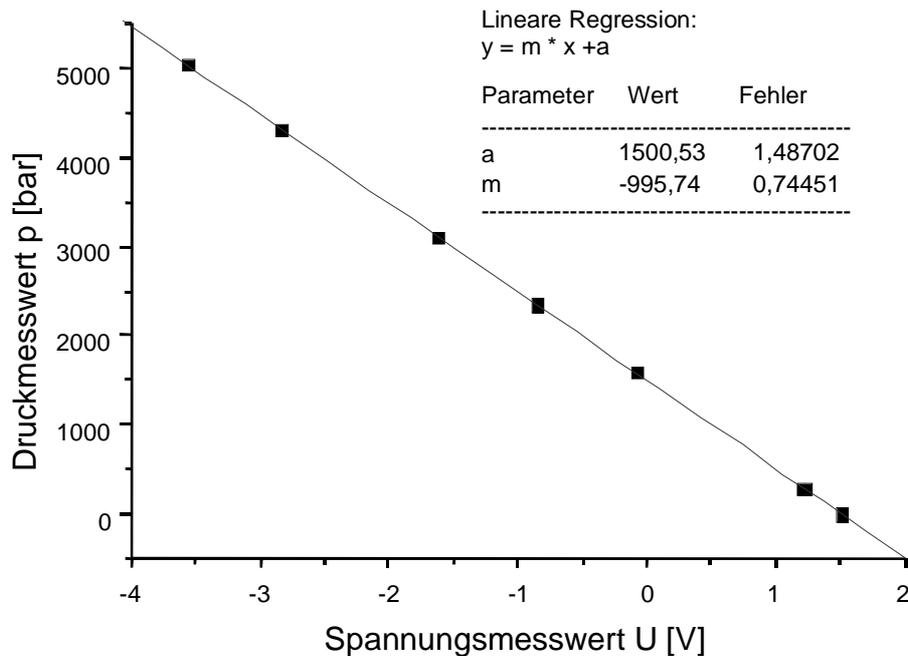
Die Messung der Reaktionsdrücke erfolgt in beiden Reaktoren durch elektronische Druckmessumformer, um die Druckmesswerte auf dem PC anzeigen und protokollieren zu können. Für die Messung des Drucks in Reaktor B wird ein Druckaufnehmer EBM 6045.V/4-20 8000 bar der Firma Erich Brosa verwendet, der direkt an die Sitec-Messanzeige SA1 angeschlossen ist. Diese Messanzeige liefert lineare, aber unkalibrierte Spannungswerte an den A/D-Wandler HP 34970 A. Der in Reaktor A verwendete Druckmessumformer der Firma Wika ist direkt an den A/D-Wandler angeschlossen. Der Ausgangsstrom des Druckmessumformers von 4 bis 20 mA ist proportional dem gemessenen Druck von 0 bis 250 bar.<sup>[65]</sup>

Die elektrischen Signale, die am Eingang des A/D-Wandler anliegen, müssen in beiden Fällen zunächst in anzeigegerechte Druckwerte umgerechnet werden. Da es sich jeweils um lineare Eingangssignale handelt, werden sie mit Hilfe einer linearen Funktion  $y = m \cdot x + a$  in die Anzeigewerte umgerechnet. Die beiden Parameter  $m$  und  $a$  sind allerdings nur experimentell zugänglich. Zur Kalibrierung des Druckmessumformers werden bei verschiedenen Drücken<sup>58</sup>

---

<sup>58</sup> Die Meßdrücke sollen sich dabei über den gesamten Meßbereich erstrecken, um ein eventuelles nichtlineares Verhalten aufdecken zu können. Für die Kalibrierung wird der notwendige Druck in Reaktor A mit Hilfe einer Druckgasflasche erzeugt, in Reaktor B wird Aceton eingefüllt und dieses mit Hilfe der Spindelpresse komprimiert. Hier ist vor Ablesung der Meßwerte insbesondere auf das Erreichen des Temperaturgleichgewichts zu achten, da die auftretende Kompressionswärme den Druckwert verfälschen kann.

der Ausgangsstrom bzw. die Ausgangsspannung des Gerätes sowie ein Vergleichsdruckwert mit einem analogen Manometer gemessen. Die erhaltenen Wertepaare werden graphisch korreliert (Abb. 31), und der A/D-Wandler wird mit den erhaltenen Parametern programmiert, um aus den Eingangssignalen die korrekten Anzeigewerte berechnen zu können.



**Abb. 31:** Kalibrierung des Druckmessumformers

Die Druckmessung kann durch die manuelle Kalibrierung keine höhere Genauigkeit als die verwendeten Referenzmessgeräte aufweisen. Die Ungenauigkeiten der Kalibrierung sind jedoch in Kauf zu nehmen, da die gemessenen Werte relativ zueinander aufgrund der Linearität des Messbereichs der Druckmessumformer korrekt sind.<sup>59</sup>

#### 4.2.6 Bestimmung des Innenvolumens des Reaktionsraums von Reaktor B

Das Gesamtinnenvolumen des Reaktionsraums wird zu 2,7 ml bestimmt (bauartbestimmt: 2,2 ml Innenvolumen der Hochdruckzelle, zuzüglich 0,5 ml Totvolumen, bedingt durch die Innenvolumina des Berstscheibenhalters und des Druckmessumformers). Zur Messung des

<sup>59</sup> Die Druckmeßwerte pendeln in der Regel um einen Mittelwert, auch wenn sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Temperaturschwankungen des Heizsystems oder äußere Einflüsse (z. B. durch starke Sonneneinstrahlung) wirken sich unmittelbar auf den Druck im Reaktor aus.

Gesamtvolumens wird der Reaktionsraum nach Anlegen eines Vakuums vollständig mit Aceton gefüllt und anschließend wieder entleert. Die volumetrische Bestimmung der aufgefängenen Flüssigkeit liefert einen Wert für das Innenvolumen des Reaktionsraums von 2,7 ml.

### 4.3 Analytik

#### 4.3.1 NMR

Zur Verfügung stehen zwei verschiedene Geräte:

- NMR-Spektrometer Varian Unity Inova 400 MHz
- NMR-Spektrometer Bruker Avance 250 MHz

beide jeweils zur Aufnahme von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Die Hochdruck-NMR-Spektren werden mit dem Varian-Gerät aufgezeichnet.

##### 4.3.1.1 Hochdruck-NMR

Das NMR-Hochdruck-Röhrchen<sup>[66]</sup> ist aus einem Saphir-Einkristall mit einem Außendurchmesser von 5 mm gefertigt und ist an der Unterseite mit einem Saphir-Endstück verschweißt, an der Oberseite mit einer Ventilkonstruktion aus Titan mittels eines Zweikomponentenklebers verbunden (Abb. 32). Über das Ventil lässt sich mittels einer 1/16“-Standardverschraubung ein Anschluss an das Gasdosiersystem der Hochdruckapparatur herstellen, worüber das NMR-Röhrchen unter Druck mit Gasen befüllt werden kann.

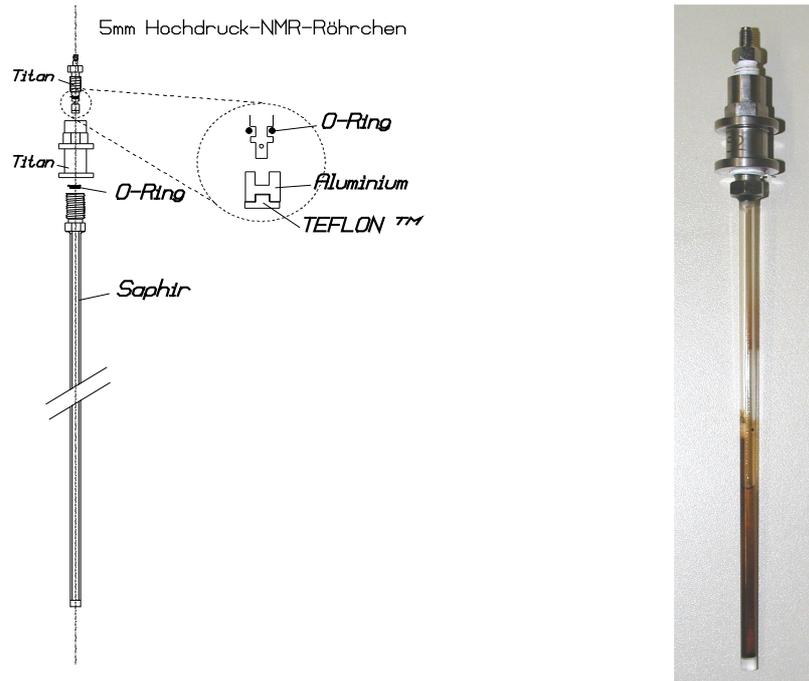


Abb. 32: NMR-Hochdruck-Röhrchen<sup>[67]</sup>

Im Saphir-NMR-Röhrchen können Experimente bei Drücken von über 100 bar durchgeführt werden, die Beheizung erfolgt im NMR-Spektrometer (bis zu einer Temperatur von 100 °C, Limitierung durch den verwendeten Probenkopf). Das Röhrchen kann außerhalb des Spektrometers auch bis zu 150 °C erwärmt werden, beispielsweise in einem Silikonölbad.

### 4.3.2 Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem Infrarotspektrometer Biorad 175 FT-IR aufgenommen, die Proben wurden zu KBr-Preßlingen verarbeitet oder als Film auf KBr-Scheiben aufgetragen.

### 4.3.3 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden auf einem EI-Massenspektrometer Finnigan MAT 4000-1 aufgenommen, ESI-Massenspektren auf einem ESI-Massenspektrometer HP 1100 Series MSD.

### 4.3.4 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Kristallographische Analysen wurden mit Hilfe eines Siemens SMART 5000 CCD-Diffraktometers erhalten. Röntgenstrahlung: Mo  $K_{\alpha}$ , mit Graphit Monochromator, Lorentz- und Polarisationskorrektur, experimentelle Absorptionskorrektur mit SADABS. Bei Stan-

ardmessungen wurde die gesamte Ewaldkugel mit 10/s und mit  $\omega$ -Scan ( $\Delta\omega = 0,3^\circ - 0,45^\circ$ ) gemessen. Zur Auswertung wurden die Programme SHELX-97<sup>[68]</sup>, xpsma und zortep<sup>[69]</sup> benutzt.

### 4.3.5 Gaschromatographie

Für die Gaschromatographie standen, je nach gewünschter Detektionsart der Komponenten, verschiedene Kopplungstechniken zur Verfügung.

#### 4.3.5.1 GC/FID

Es wurde ein Carlo Erba HRGC 5160 Mega Series Gaschromatograph mit Autosampler A200S verwendet, weiterhin kam ein Agilent 6890 N Gaschromatograph mit Autosampler 7683 Series zum Einsatz. Die verwendete Säule ist in beiden Geräten vom Typ DB5, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$ .

Temperaturprogramm: 30 °C (1 min), Aufheizen mit 15 °C/min auf 250 °C, 15 min konstant bei 250 °C. Injektortemperatur: 225 °C, Detektor: FID, 250 °C, Splitverhältnis: 1 : 20.

Um die korrekten Mengenverhältnisse aus den Integralflächen zu berechnen, werden Flächenkorrekturfaktoren ermittelt. Dazu wird eine Maßlösung in THF bereitet, die exakt definierte Mengen an 1-Octen, Nonanal **1** und Tetradecan enthält. Das Tetradecan fungiert als interner Standard, der jeder zu messenden Probe zugesetzt wird.

Nach Aufnahme der Chromatogramme werden die ermittelten Flächenintegrale mit den eingewogenen Substanzmengen ins Verhältnis gesetzt, wobei der Wert für die Menge des zugegebenen Tetradecans mit dem eingewogenen Wert gleichgesetzt wird. Die resultierenden Faktoren für die übrigen Substanzen werden in späteren Messungen als Flächenkorrekturfaktoren in die Mengenerrechnungen einbezogen. Da kein reines 2-Methyloctanal **2** zur Verfügung steht, wird der für **1** ermittelte Faktor auch für **2** verwendet. Die mittleren Flächenkorrekturfaktoren sind:

- 1,12814 für **1** und **2**,
- 0,83463 für 1-Octen

### 4.3.5.2 GC/MS

Für die GC/MS-Bestimmungen wurde ein HP 5890 A Gaschromatograph mit HP MSD 5970 Massenspektrometer verwendet, außerdem ein Agilent 6890 N Gaschromatograph mit Agilent 5973 MSD Massenspektrometer. Die stationäre Phase ist jeweils vom Typ DB5, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$ .

Temperaturprogramm: 40 °C (3 min), Aufheizen mit 10 °C/min auf 300 °C, 15 min konstant bei 300 °C. Injektortemperatur: 250 °C, Transferline: 305 °C, Splitverhältnis: 1 : 20.

### 4.3.5.3 GC/IR

Für die Aufnahme von GC/IR-Spektren kommt ein HP 5890 A Gaschromatograph mit HP 5965 A Infrarotdetektor zum Einsatz. Beispielspektren finden sich im Anhang, Kap. 5.1.

## 4.4 Katalyseversuche

### 4.4.1 Hydroformylierungen

Zur Durchführung der Hydroformylierungsversuche stehen Reaktor A mit 80 ml Innenvolumen bei einem Maximaldruck von 100 bar und Reaktor B mit einem Innenvolumen von 2,2 ml bei einem Maximaldruck von 7000 bar zur Verfügung.

Jeder Versuch beginnt mit der Bereitung einer Eduktlösung. Der Katalysator wird an der Luft abgewogen und anschließend in ein Schlenkrohr gegeben, das mehrfach an der Ölpumpe evakuiert und mit Argon belüftet wird. Die benötigte Lösungsmittelmenge wird im Argonstrom mit Hilfe einer Glasspritze abgemessen. Das Substrat wird mit Hilfe einer Kunststoffspritze dosiert. Die Stoffmengenbestimmung erfolgt über Rückwiegen der entleerten Spritze und Bestimmung der Massendifferenz.

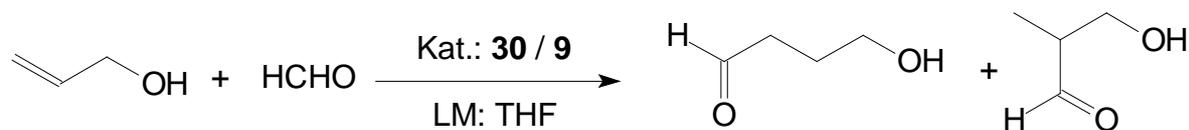
#### 4.4.1.1 Hydroformylierung bei 70 bar (Reaktor A)

Der Reaktor wird durch mehrmaliges wechselweises Evakuieren an der Ölpumpe und Durchströmen mit Argon von Sauerstoffspuren befreit. In die vorbereitete Eduktlösung wird unter einem Argonpolster die argondurchströmte Kapillare des Reaktors A getaucht. Nach Abschließen der Kapillare mittels Kugelhahn wird im Reaktionsraum ein Vakuum erzeugt, das anschließend dazu dient, die Eduktlösung in das Innere zu befördern.

Nachdem das Zuleitungssystem der Gasdosierapparatur evakuiert worden ist, wird entweder aus der Synthesegasdruckflasche oder aus dem Gasmischbehälter die CO/H<sub>2</sub>-Gasmischung in den Reaktor gegeben (Vordruck: i.d.R. 70 bar). Um eine bessere Durchmischung zu gewährleisten, wird bereits während der Zeit der Gaseinleitung (i.d.R. 10 min) magnetisch gerührt. Nach Abschluss der Gaseinleitung wird der Kugelhahn an der Gaszuführung geschlossen und mit der Beheizung begonnen. Dazu wird der Reaktor von außen in einem Silikonölbad beheizt (Laborrühr- und Heizgerät IKA). Zur Temperaturregelung dient ein an die Heizplatte angeschlossenes Thermoelement (IKA).

Nach Ende der vorbestimmten Reaktionszeit schaltet eine vorher programmierte Zeitschaltuhr die Heizleistung (und damit auch die Rührung) ab. Nach einer Abkühlzeit von ca. 2 bis 3 h kann die Produktlösung, die nun eine Temperatur von etwa 25 °C aufweist, über die bis zum Boden des Reaktors hinabreichende Kapillare entnommen werden. Hierbei wird lediglich der über der Reaktionslösung verbleibende Restgasdruck benötigt. Wird zur Probengewinnung ein argondurchspültes Gefäß verwendet, so kann die Probenentnahme ebenfalls unter Inertbedingungen durchgeführt werden. Zur Reinigung kann, neben dem Spülen mit Lösungsmitteln, der Reaktor auch aus der Halterung entnommen und geöffnet werden. Nach einigen Katalyseversuchen ist in der Regel auch die Gummidichtung (O-Ring) durch das Lösungsmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stark im Mitleidenschaft gezogen, so dass der Dichtring ausgetauscht werden sollte.

## 4.4.1.2 Hydroformylierung bei 70 bar: Umsetzung mit Formaldehyd

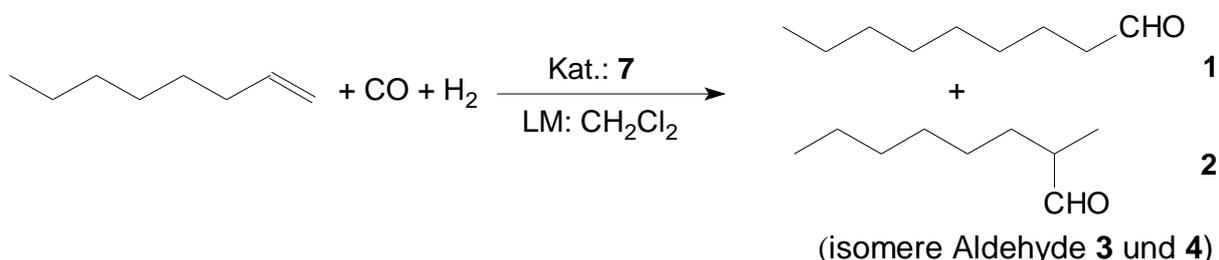


Die Hydroformylierung von Allylkohol mit Paraformaldehyd als H<sub>2</sub>/CO-Quelle erfolgt in Anlehnung an die Literatur<sup>[56]</sup>, kann jedoch auch mit **7** als Katalysator (dann ohne Zugabe von **9**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt werden.

24,6 mg RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **30** (26,7 mmol) und 35,4 mg Triphenylphosphan **9** (135,0 mmol) werden in 9 ml THF gelöst, 675,0 mg Paraformaldehyd (22,5 mmol) zugegeben. Zusammen mit 522,0 mg Allylkohol (0,6 ml bei einer Dichte von  $\delta = 0,852$  g/cm<sup>3</sup>, entsprechend 9,0 mmol) wird die Eduktmischung in den Reaktor gegeben, dieser wird anschließend mehrmals mit Stickstoff gespült. Als Reaktionsvordruck werden 10 bar Stickstoff aufgepresst. Die Beheizung auf 100 °C erfolgt mittels Ölbad. Die Reaktionsdauer beträgt 7 h.

Im <sup>13</sup>C-NMR (aus der Reaktionsmischung, mit D<sub>2</sub>O-Insert) beobachtet man zwei Signale bei 203 bzw. 205 ppm, die den Carbonyl-Kohlenstoffen der Aldehydfunktionen beider Produkte zugeordnet werden können.

## 4.4.1.3 Hydroformylierung bei 70 bar: Umsetzung mit Synthesegas



Der Katalysator (16,7 mg [Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> **7**, entsprechend 0,02 mmol) wird an der Luft eingewogen und nach mehrmaligem Evakuieren und Spülen mit Argon in 50 ml wasser- und sauerstofffreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Nach Zugabe von 0,6 ml 1-Octen (454,1 mg, entsprechend 4,047 mmol) wird die klare Eduktlösung über eine Stahlkapillare in Reaktor A überführt. Nach 10 min Begasung mit Synthesegas (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1) bei 70 bar wird das Gasdosierventil geschlossen. Der Reaktor wird in einem Silikonölbad auf 80 °C Außentemperatur beheizt, das entspricht einer Innentemperatur von 70 °C. Die Reaktionsdauer beträgt 16 h. Die Analyse der Produktmischungen erfolgt mittels GC/FID und GC/MS.

## 4.4.1.4 Hydroformylierung bei 500 bis 6000 bar (Reaktor B)

Die Vorbereitung der Eduktlösung erfolgt genau so wie beim Versuch in Reaktor A. Die Versuchsanlage wird zunächst über Hahn H19 mehrfach wechselweise evakuiert und mit Argon gespült. Anschließend wird das Heberrohr (Edelstahlkapillare) mit durchströmendem Argon von Luftresten befreit (Hähne H2, H3) und in die vorbereitete Eduktlösung getaucht. Wiederum wird, nach Absperrern des Heberrohrs und Evakuieren der Apparatur (H3), die Lösung mittels Vakuum in die Apparatur befördert. Im Gegensatz zum Versuch in Reaktor A muss allerdings die Gaseinleitung in die Eduktlösung nach einer bestimmten Vorgehensweise erfolgen, um eine möglichst hohe Gassättigung zu erreichen. Dazu wird zuerst bei offenem Zuleitungshahn H1, geschlossenen Hähnen H2/H3, H4 und H9, das CO/H<sub>2</sub>-Gasgemisch (70 bar) eingeleitet. Für eine Zeit von 5 Minuten wird unter Rühren begast, anschließend weitere 5 Minuten ohne Rühren.<sup>60</sup> Bei geschlossenem Ventil H1 (um eine Verwirbelung innerhalb des Vormischbehälters zu vermeiden) wird nun der nächste Abschnitt (Spindelpresse

<sup>60</sup> Die Durchmischung der gasgesättigten Lösung kann auch zu einem gegenläufigen Effekt führen, nämlich dem Ausgasen der Lösung, so dass in der zweiten Hälfte der Begasungsphase nicht mehr weiter gerührt wird.

und Hochdruckzelle, zwischen H4 und H7), in dem sich zunächst noch ein Vakuum befindet, mit der Lösung gespült. Die sich hierbei vermindern Gassättigung wird dadurch wieder erhöht, dass noch einige Minuten, bei offenem Hahn H1, weiter Synthesegas eingeleitet wird. Beim nächsten Abschnitt (Gasrückführung) wird ebenso verfahren, danach wird bei geöffneten Hähnen (H4 bis H9) abschließend noch einmal Gas eingeleitet (Hahn H1 ist hierbei offen). Der gesamte Vorgang dauert etwa 10 bis 15 Minuten.

Nach Abschließen der Hochdruckeinheit (durch Schließen der Hähne H5 und H7) kann mit Hilfe der elektrischen Spindelpresse der gewünschte Reaktionsvordruck aufgebaut werden. Hierzu wird über den angeschlossenen PC das entsprechende Programm in die Steuerung des Spindelpressenmotors geladen und gestartet. Sobald der gewünschte Reaktionsvordruck erreicht worden ist, wird das Hochdruckventil H6 geschlossen, um den Reaktionsraum abzuschließen.

Während der sich anschließenden Aufheizphase steigt der Druck im Innern des Reaktors stark an. Der Verbrauch an gelösten Gasen im Verlauf der Reaktion ist durch einen Druckabfall erkennbar, der vom Computer protokolliert wird.

Bei den Versuchen, die ohne Beheizung bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wird auf eine Temperaturregelung gänzlich verzichtet. Der Druckaufbau erfolgt hier mit reduzierter Geschwindigkeit, um die entstehende Kompressionswärme sofort durch den massiven Metallblock des Reaktors abführen zu können.<sup>61</sup> Statt der üblicherweise verwendeten Druckaufbaugeschwindigkeit von 10 bar/s wird der Druck für diese Experimente mit nur 1 bar/s bis auf den Maximalwert gesteigert. Während der am Außenmantel der Hochdruckzelle messbare Temperaturanstieg bei normaler Drucksteigerungsgeschwindigkeit bei 1,0 °C liegt, sind bei langsamem Druckaufbau Temperatursteigerungen von weniger als 0,2 °C zu beobachten. Dieser Wert liegt bereits innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit. Der Temperaturanstieg ist somit zu vernachlässigen.

Die gesamte Apparatur außerhalb des Reaktionsraums lässt sich nach Zurückfahren der Spindelpresse in die Ausgangsposition und Öffnen des Hochdruckventils H5 mit Lösungsmitteln reinigen. Hierzu wird das Lösungsmittel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mit Hilfe eines angelegten Vakuums in den Teil der Apparatur eingezogen, der nicht für die Reaktion zur Verfügung steht. Die Spülösung kann dann mittels Argondruck aus dem Auslassventil H8, dem Spülventil H6 und dem (Einlass-) Heberrohr H2/H3 herausgedrückt werden. Die Prozedur wird mehrfach wiederholt. Nach beendeter Reaktion kann die Produktlösung über das Auslassventil H8 entnommen

---

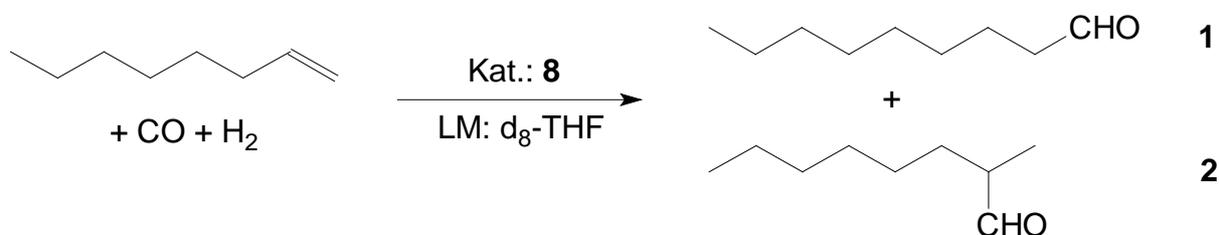
<sup>61</sup> Eine Erwärmung durch die entstehende Kompressionswärme muss vermieden werden, um die gewünschte Reaktionstemperatur von maximal 25 °C nicht zu überschreiten.

werden, auch unter Inertbedingungen (im Argonstrom), falls gewünscht. Bei höheren Reaktionsdrücken reicht hierzu der im Reaktionsmedium gespeicherte Druck aus, andernfalls kann die Produktlösung mit Hilfe eines durch die Apparatur geführten Argonstroms entnommen werden. Zur Reinigung der Hochdruckapparatur wird das gesamte System mehrfach mit Lösungsmitteln, bevorzugt Dichlormethan, gespült und im Vakuum getrocknet.

Versuchsdurchführung:

Der Katalysator (16,7 mg  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ , **7**, entsprechend 0,02 mmol) wird an der Luft eingewogen und nach mehrmaligem Evakuieren / Begasen mit Argon in 50 ml wasser- und sauerstofffreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Zugabe von 0,2 ml 1-Octen (203,9 mg, entsprechend 1,817 mmol) wird die klare Eduktlösung über die Edelstahlkapillare in die Hochdruckversuchsapparatur überführt. Nach der Begasung mit Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1 : 1$ ) bei 70 bar gemäß der beschriebenen Vorgehensweise wird die gasgesättigte Lösung in den Reaktionsraum überführt und mit Hilfe der Spindelpresse der Reaktionsvordruck aufgebaut. Die Beheizung erfolgt, elektronisch auf  $78\text{ }^\circ\text{C}$  (Außentemperatur) geregelt (entspricht einer Innentemperatur von  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ), über einen elektrischen Heizmantel. Die Reaktionsdauer beträgt 16 h.

#### 4.4.1.5 Hydroformylierung im Hochdruck-NMR



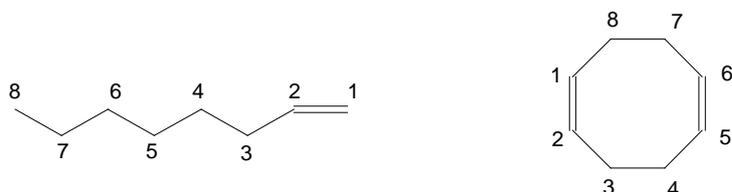
Eine Lösung von 1,0 mg  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$  **8a** (2,5  $\mu\text{mol}$ ), 1,9 mg  $\text{PPh}_3$  **9** (7,3  $\mu\text{mol}$ ) und 7,7  $\mu\text{l}$  (5,5  $\mu\text{g}$ , entsprechend 49,0  $\mu\text{mol}$ ) 1-Octen wird in 1,55 ml  $d_8$ -THF unter Inertbedingungen bereit. Von dieser klaren gelben Lösung mit einem Gesamtvolumen von 1,6 ml werden 0,7 ml in das Hochdruck-NMR-Röhrchen überführt. Im Röhrchen sind demzufolge anteilig enthalten:

- Katalysator: 1,1  $\mu\text{mol}$   $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$  und 3,2  $\mu\text{mol}$   $\text{PPh}_3$
- Substrat: 21,4  $\mu\text{mol}$  1-Octen

Innerhalb von 5 Minuten werden 60 bar Synthesegas aufgepresst. Die Reaktion wird unter Beheizung des Röhrchens auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  im NMR-Spektrometer durchgeführt und in einem Zeit-

raum von 120 min alle 10 min über  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen verfolgt (vgl. Kapitel 2.2.14.2).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Eduktlösung (bei  $t = 0$  min) in  $d_8$ -THF zeigt Signale von freien COD-Liganden, von 1-Octen und Signale des Lösungsmittels, so dass eine Zuordnung möglich ist.



$^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 400 MHz):  $\delta = 0,9$  (t, 3H,  $|^3J_{\text{H,H}}| = 7,3$  Hz, H-8); 1,3-1,4 (m, 8H, H4/5/6/7); 1,7 (THF); 2,06 (d, 2H,  $|^3J_{\text{H,H}}| = 7,8$  Hz, H-3); 2,3 (COD, m, H3/4/7/8); 3,6 (THF); 4,55 (H<sub>2</sub>); 4,9 (dd, 1H,  $|^3J_{\text{H,H}}| = 10,1$  Hz,  $|^2J_{\text{H,H}}| = 0,9$  Hz, H1<sup>a</sup>); 5,0 (dd, 1H,  $|^3J_{\text{H,H}}| = 15,6$  Hz,  $|^2J_{\text{H,H}}| = 1,4$  Hz, H1<sup>b</sup>); 5,5 (COD, m, H1/2/5/6); 5,8 (m, 1H, H-2); 7,6 (PPh<sub>3</sub>).

## 4.4.2 Experimentelle Ergebnisse der Hydroformylierungsreaktionen

Tab. 43: Ergebnisse der Hydroformylierungen in Reaktor A

| Katalysatorsystem                                                                            | Substrat             | Druck<br>[bar] | Temp.<br>[°C] | Lösungs-<br>mittel                    | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------|---------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>6</b>                                                | 1-Octen              | 40             | 65            | Benzol                                | 0,0   | 0,0   | 10,4  | 22,7  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PyCH(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>8a/14</b>     | 1-Octen              | 38             | 54            | THF                                   | 0,0   | 0,0   | 0,4   | 1,1   |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8a/9</b>                          | 1-Octen              | 24             | 64            | THF                                   | 0,3   | 3,1   | 32,6  | 60,8  |
| RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>6</b>                                                | 1-Octen              | 20             | 65            | THF                                   | 0,0   | 0,0   | 0,6   | 1,6   |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PCy <sub>3</sub> <b>8a/10</b>                         | 1-Octen              | 38             | 56            | THF                                   | 0,0   | 0,0   | 42,3  | 51,4  |
| <b>8a</b> / PPh <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -PPh <sub>2</sub> <b>8a/11</b> | 1-Octen              | 66             | 64            | THF                                   | 0,0   | 0,0   | 5,0   | 12,8  |
| <b>8a</b> / PPh <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CN <b>8a/12</b>               | 1-Octen              | 64             | 65            | THF                                   | < 0,2 | 1,0   | 39,4  | 55,2  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / Py-PPh <sub>2</sub> <b>8a/13</b>                      | 1-Octen              | 70             | 72            | THF                                   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8</b>                             | 1-Octen              | 60             | 26            | d <sub>8</sub> -THF                   | 0,0   | 0,0   | 17,6  | 42,4  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 70             | 80            | THF                                   | 0,6   | 1,8   | 36,5  | 57,5  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8</b>                             | 1-Octen              | 70             | 71            | THF                                   | 0,2   | 2,5   | 27,6  | 67,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 70             | 65            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 3,5   | 9,1   | 37,2  | 49,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 70             | 65            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 1,2   | 5,3   | 38,9  | 50,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 2,3-Dimethyl-2-buten | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 13,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 2,3-Dimethyl-2-buten | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 12,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 2,3-Dimethyl-1-buten | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 97,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 2-Methyl-1-buten     | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 4,0   | 90,3  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 2-Methyl-2-buten     | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 59,5  | 18,7  | 17,7  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 3-Methyl-1-buten     | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 26,6  | 70,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 3,2   | 7,9   | 37,0  | 51,3  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 4-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 55,2  | 31,1  | 12,7  | 0,9   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 60             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 3,3   | 7,2   | 37,2  | 52,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 2,6   | 6,2   | 37,5  | 52,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 48             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 4,3   | 8,1   | 35,5  | 51,6  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8</b>                             | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 1,5   | 3,2   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 66             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH | 0,0   | 0,0   | 19,5  | 35,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 64             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 2,2   | 6,3   | 37,0  | 54,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 62             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 1,9   | 6,7   | 36,1  | 55,3  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 58             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 2,3   | 7,5   | 35,3  | 54,9  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 58             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH | 0,0   | 0,0   | 36,7  | 21,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 56             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,6   | 4,8   | 34,2  | 60,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 52             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 3,2   | 7,1   | 37,0  | 52,7  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8a/9</b>                          | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 19,6  | 40,3  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8a/9</b>                          | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 19,0  | 37,4  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8a/9</b>                          | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 14,3  | 22,8  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8a/9</b>                          | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>8a</b>                                               | 1-Octen              | 72             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 6,0   | 15,3  | 46,2  | 32,6  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> <b>8a/9</b>                          | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 1,5   | 3,9   | 46,8  | 47,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 2,4   | 6,7   | 37,2  | 51,8  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>8a</b>                                               | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 1,6   | 4,0   | 49,5  | 45,0  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>8a</b>                                               | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 1,3   | 3,6   | 45,3  | 49,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b>                             | 1-Octen              | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,3   | 2,7   | 36,5  | 58,1  |

## 4 Experimenteller Teil

| 1-Octen [%] | isomere Octene [%] | Octan [%] | n / i       | Ausbeute [%]  | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] | Bemerkungen                   |
|-------------|--------------------|-----------|-------------|---------------|------------|--------------------|-------------------------------|
| 63,0        | 1,1                | 0,0       | 2,2         | 33,1          | 37,0       | 16,5               |                               |
| 94,1        | 4,4                | 0,0       | 2,6         | 1,5           | 5,9        | 17,0               | teilw. Zersetzung von 14      |
| 0,0         | 1,1                | 0,5       | 1,9         | 96,7          | 100,0      | 20,0               | Octan, Alkohole 1,7 %         |
| 95,9        | 0,3                | 1,2       | 2,5         | 2,2           | 4,0        | 2,5                |                               |
| 5,6         | 0,2                | 0,5       | 1,2         | 93,7          | 94,4       | 19,0               |                               |
| 81,0        | 1,2                | 0,0       | 2,6         | 17,8          | 19,0       | 15,0               |                               |
| 0,0         | 4,4                | 0,0       | 1,4         | 95,6          | 100,0      | 8,0                |                               |
| 99,0        | 1,0                | 0,0       | n.b.        | 0,0           | 1,0        | 15,5               |                               |
| 60,0        | 0,0                | 0,0       | 2,4         | 60,0          | 60,0       | 2,0                | Hochdruck-NMR                 |
| 0,0         | 3,6                | 0,0       | 1,6         | 96,4          | 100,0      | 2,0                |                               |
| 0,2         | 0,1                | 0,4       | 2,4         | 97,9          | 99,8       | 2,0                |                               |
| 0,6         | 0,6                | 0,0       | 1,3         | 98,8          | 99,4       | 6,0                |                               |
| 1,3         | 2,8                | 0,0       | 1,3         | 95,9          | 98,7       | 19,5               |                               |
| 86,9 (Ol.)  | 0,0                | 0,0       | n.b.        | 13,1          | 13,1       | 66,5               |                               |
| 87,5 (Ol.)  | 0,0                | 0,0       | n.b.        | 12,5          | 12,5       | 15,0               |                               |
| 2,5 (Ol.)   | 0,0                | 0,0       | n.b.        | 97,5          | 97,5       | 7,5                |                               |
| 5,7(Ol.)    | 0,0                | 0,0       | n.b.        | 94,3          | 94,3       | 11,0               |                               |
| 4,1(Ol.)    | 0,0                | 0,0       | n.b.        | 93,4          | 95,9       | 62,5               | GC/IR: Alkohole 2,5 %         |
| 3,2 (Ol.)   | 0,0                | 0,0       | 2,6         | 96,8          | 96,8       | 1,8                |                               |
| 0,2         | 0,5                | 0,0       | 1,4         | 99,4          | 99,5       | 4,5                |                               |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | n.b.        | 100,0         | 100,0      | 7,0                |                               |
| 0,0         | 0,0                | 0,3       | 1,4         | 99,7          | 100,0      | 65,0               | CO <sub>2</sub> -Zugabe 28,6% |
| 0,0         | 0,0                | 1,5       | 1,4         | 98,5          | 100,0      | 2,0                |                               |
| 0,3         | 0,0                | 0,0       | 1,5         | 99,6          | 99,7       | 16,0               | CO <sub>2</sub> -Zugabe 28,6% |
| 95,4        | 0,0                | 0,0       | 2,1         | 4,6           | 4,6        | 16,0               | P/Rh = 12,0                   |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,8/4,1(Ac) | 54,6/45,4(Ac) | 100,0      | 16,0               | Acetalisierung                |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,5         | 100,0         | 100,0      | 6,1                | Recycling (0x)                |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,5         | 100,0         | 100,0      | 7,0                | Recycling (1x)                |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,6         | 100,0         | 100,0      | 7,8                | Recycling (2x)                |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,7/4,0(Ac) | 57,8/42,2(Ac) | 100,0      | 16,0               | Acetalisierung                |
| 0,1         | 0,2                | 0,0       | 1,8         | 99,6          | 99,8       | 16,0               | H <sub>2</sub> O-Zugabe       |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,4         | 100,0         | 100,0      | 16,0               | O <sub>2</sub> -Zugabe(Luft)  |
| 38,6        | 2,3                | 0,0       | 2,1         | 59,9          | 61,4       | 16,0               | P/Rh = 3,25                   |
| 43,7        | 0,0                | 0,0       | 2,0         | 56,3          | 56,3       | 16,0               | P/Rh = 4,1                    |
| 63,0        | 0,0                | 0,0       | 1,6         | 37,0          | 37,0       | 16,0               | P/Rh = 5,0                    |
| 100,0       | 0,0                | 0,0       | n.b.        | 0,0           | 0,0        | 16,0               | P/Rh = 10,0                   |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 0,7         | 100,0         | 100,0      | 16,0               | phosphanfrei                  |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,0         | 100,0         | 100,0      | 16,0               | P/Rh = 1,15                   |
| 0,3         | 2,9                | 0,0       | 1,4         | 97,9          | 99,7       | 16,0               | nicht inerte Arbeitsweise     |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 0,9         | 100,0         | 100,0      | 16,0               | phosphanfrei                  |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,1         | 100,0         | 100,0      | 16,0               | phosphanfrei                  |
| 0,2         | 2,3                | 0,0       | 1,6         | 97,5          | 99,8       | 16,0               | Aceton-Zugabe 2%              |

## 4 Experimenteller Teil

**Tab. 43:** Ergebnisse der Hydroformylierungen in Reaktor A (fortgesetzt)

| Katalysatorsystem                                                | Substrat      | Druck<br>[bar] | Temp.<br>[°C] | Lösungs-<br>mittel              | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%]        | 1 [%] |
|------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|---------------|---------------------------------|-------|-------|--------------|-------|
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,7   | 4,0   | 39,8         | 52,0  |
| RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>30</b>                | 1-Octen       | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,6   | 8,7   | 35,0         | 55,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 23            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,3   | 1,2   | 44,6         | 53,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 24            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 4,9          | 1,7   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 58             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 3,7   | 6,5   | 36,9         | 52,9  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 21            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 0,0          | 0,0   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 0,0          | 0,0   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 4,4          | 3,2   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 29,6         | 29,4  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 50             | 26            | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,3   | 1,8   | 47,6         | 49,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,2   | 0,3   | 44,6         | 50,4  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 70-25         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,3   | 3,7   | 42,2         | 52,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2,2   | 5,3   | 39,7         | 52,7  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 20(Ar)         | 100           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 25,5         | 50,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 17(Ar)         | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 0,0          | 0,0   |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> /PHOX                       | 1-Octen       | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 8,9          | 10,5  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> /PHOX                       | 1-Octen       | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 3,3          | 2,9   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 50             | 26            | CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 57,4         | 42,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 70             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 3,0   | 7,0   | 36,9         | 52,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 45             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,1   | 0,3   | 3,2          | 6,2   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 45             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,1   | 0,5   | 6,5          | 13,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 45             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,1   | 18,4         | 37,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 45             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,2   | 19,2         | 40,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 45             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,2   | 2,5   | 27,1         | 42,9  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 45             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 1,6   | 3,3   | 27,2         | 42,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 45             | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 2,3   | 3,7   | 26,4         | 41,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 66             | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 1,4          | 1,4   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 63             | 85            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 5,0   | 8,9   | 34,7         | 50,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 60             | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 1,1          | 1,7   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 60             | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 1,0          | 0,5   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 57             | 60            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 25,9         | 41,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> <b>7</b> | 1-Octen       | 57             | 60            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 36,4         | 58,3  |
| RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <b>30</b>                | 2-Propen-1-ol | 8,6            | 100           | THF                             | ---   | ---   | 32,3 Aldehyd |       |

## 4 Experimenteller Teil

| 1-Octen [%] | isomere Octene [%] | Octan [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] | Bemerkungen                          |
|-------------|--------------------|-----------|-------|--------------|------------|--------------------|--------------------------------------|
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,3   | 97,6         | 100,0      | 16,0               |                                      |
| 0,2         | 0,0                | 0,0       | 1,6   | 99,8         | 99,8       | 16,0               |                                      |
| 0,1         | 0,2                | 0,0       | 1,2   | 99,8         | 99,9       | 68,0               | R.T.                                 |
| 81,5        | 11,9               | 0,0       | 0,4   | 6,6          | 18,5       | 2,0                | R.T.                                 |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,4   | 100,0        | 100,0      | 16,0               | Ar-Zugabe 25,0 %                     |
| 94,9        | 5,1                | 0,0       | n.b.  | 0,0          | 5,1        | 6,0                |                                      |
| 0,0         | 2,1 (Isom.)        | 97,9      | n.b.  | 97,9         | 100,0      | 17,0               | Hydrierungsversuch                   |
| 86,9        | 5,5                | 0,0       | 0,7   | 7,6          | 13,1       | 6,0                |                                      |
| 35,0        | 8,2                | 0,0       | 1,0   | 59,1         | 65,0       | 16,5               | 1-Octen: 0,2 ml R.T.                 |
| 0,3         | 0,4                | 0,0       | 1,0   | 99,3         | 99,7       | 16,0               | Hochdruck-NMR                        |
| 1,6         | 3,0                | 0,0       | 1,1   | 95,4         | 98,4       | 16,0               | 1-Octen: 0,2 ml                      |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 1,3   | 100,0        | 100,0      | 16,0               | 1-Octen 0,2 ml, variable T.          |
| 0,0         | 0,3                | 0,0       | 1,3   | 100,0        | 100,0      | 16,0               | 1-Octen: 0,2 ml                      |
| 15,8        | 0,0                | 0,0       | 2,0   | 84,2         | 84,2       | 16,0               | Paraformaldehyd-Zugabe               |
| 4,2         | 95,8               | 0,0       | 0,7   | 0,1          | 85,8       | 67,0               | Paraformaldehyd-Zugabe               |
| 76,7        | 4,8                | 0,0       | 1,2   | 19,3         | 23,3       | 16,0               | Phosphinooxazolin                    |
| 90,7        | 2,7                | 0,0       | 0,9   | 6,2          | 9,3        | 64,0               | Phosphinooxazolin                    |
| 0,0         | 0,0                | 0,0       | 0,7   | 100,0        | 100,0      | 3,0                | Hochdruck-NMR                        |
| 0,1         | 0,0                | 0,1       | 1,4   | 99,1         | 99,9       | 16,0               | Zugabe von H <sub>2</sub> O und Luft |
| 76,9        | 13,4               | 0,0       | 1,9   | 9,8          | 23,1       | 2,0                |                                      |
| 72,1        | 7,7                | 0,0       | 2,0   | 20,2         | 27,9       | 4,0                |                                      |
| 30,9        | 12,2               | 0,0       | 2,0   | 56,2         | 69,1       | 18,0               |                                      |
| 25,5        | 14,0               | 0,0       | 2,1   | 59,3         | 73,5       | 24,0               |                                      |
| 0,0         | 21,9               | 0,0       | 1,6   | 73,8         | 100,0      | 90,0               |                                      |
| 0,0         | 22,6               | 0,0       | 1,6   | 74,2         | 100,0      | 138,0              |                                      |
| 0,0         | 23,1               | 0,0       | 1,6   | 73,4         | 100,0      | 282,0              |                                      |
| 87,0        | 10,2               | 0,0       | 1,0   | 2,8          | 13,0       | 2,0                | 1-Octen: 0,2 ml                      |
| 0,3         | 0,6                | 0,0       | 1,4   | 98,6         | 99,7       | 2,0                |                                      |
| 95,5        | 2,7                | 0,0       | 0,6   | 1,8          | 4,5        | 2,0                | 1-Octen: 0,4 ml                      |
| 92,0        | 6,4                | 0,0       | 0,5   | 1,5          | 8,0        | 2,0                | 1-Octen: 1,0 ml                      |
| 27,9        | 5,2                | 0,0       | 1,6   | 66,9         | 72,1       | 1,0                | Kat./Substrat = 1 : 19               |
| 0,0         | 5,4                | 0,0       | 1,6   | 94,6         | 100,0      | 2,0                | Kat./Substrat = 1 : 19               |
| ---         | ---                | ---       | ca. 1 | 32,3         | > 32,3     | 7,0                | Hydroformyl. mit HCHO                |

## 4 Experimenteller Teil

**Tab. 44:** Ergebnisse der Hydroformylierungen in Reaktor B

| Katalysatorsystem                                         | Substrat             | Druck [bar] | Temp. [°C] | Lösungsmittel                         | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] |
|-----------------------------------------------------------|----------------------|-------------|------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6                    | 1-Penten             | 100         | 60         | Benzol                                | 0,0   | 0,0   | 25,8  | 74,2  |
| Rh(cod) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> / PPh <sub>3</sub> 8 | 1-Octen              | 5100        | 60         | THF                                   | 0,0   | 0,0   | 18,7  | 38,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5200        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 29,0  | 35,4  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5200        | 50         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 27,1  | 32,3  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5100        | 90         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 24,4  | 32,7  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 2,3-Dimethyl-2-buten | 5100        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 9,4   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 2,3-Dimethyl-2-buten | 5100        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 43,4  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 2-Methyl-2-buten     | 5100        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 1,4   | 36,5  | 8,3   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 400         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,5   | 1,0   | 14,9  | 32,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 300         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 3,8   | 2,0   | 20,4  | 38,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 210         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 5,7   | 8,6   | 35,7  | 49,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 300         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 5,0   | 7,2   | 32,8  | 48,9  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 250         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 4,7   | 7,5   | 33,1  | 45,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5100        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 39,1  | 42,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 700         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 4,0   | 7,4   | 34,8  | 52,3  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 1400        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 8,2   | 15,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 1400        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 9,7   | 21,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5100        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /MeOH | 0,0   | 0,0   | 30,2A | 62,9A |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 600         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 1,8   | 2,2   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 500         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,1   | 0,4   | 5,3   | 9,6   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 2500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 30,0  | 40,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 2500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,5   | 2,2   | 32,0  | 47,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 1100        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 1,6   | 3,3   | 26,1  | 34,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 500         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 1,8   | 3,9   | 26,1  | 38,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 2900        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,2   | 1,2   | 35,0  | 48,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 3200        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 26,3  | 38,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 400         | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,6   | 18,1  | 36,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5300        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 1,5   | 49,9  | 32,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 47,6  | 38,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 65,2  | 25,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 4000        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 67,6  | 25,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 23,2  | 9,7   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 1,0   | 42,7  | 45,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5200        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 42,4  | 18,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5500        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 1,3   | 30,4  | 54,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5300        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 1,8   | 40,9  | 51,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 4000        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,4   | 2,5   | 40,9  | 54,5  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5600        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 20,6  | 25,6  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5000        | 23         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 31,5  | 22,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 850         | 24         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 2,2   | 3,5   | 33,2  | 46,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5000        | 23         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 51,3  | 48,7  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 500         | 24         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 36,6  | 52,0  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen              | 5200        | 70         | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | 0,0   | 0,0   | 47,8  | 52,2  |

## 4 Experimenteller Teil

| 1-Octen [%] | isomere Octene [%] | Octan [%]   | n / i       | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] | Bemerkungen              |
|-------------|--------------------|-------------|-------------|--------------|------------|--------------------|--------------------------|
| 0,0 (Pent.) | 0,0 (Pent.)        | 0,0 (Pent.) | 2,9         | 100,0        | 100,0      | 16,5               |                          |
| 40,3        | 1,8                | 1,0         | 2,0         | 57,0         | 59,7       | 18,0               |                          |
| 32,2        | 6,4                | 0,0         | 1,2         | 64,3         | 100,0      | 7,5                |                          |
| 39,1        | 1,6                | 0,0         | 1,2         | 59,3         | 60,9       | 38,0               |                          |
| 34,0        | 8,3                | 0,0         | 1,3         | 57,1         | 65,4       | 13,5               |                          |
| 90,6        | 0,0                | 0,0         | n.b.        | 9,4          | 9,4        | 15,0               |                          |
| 53,5(Olef)  | 0,0                | 0,0         | n.b.        | 43,4         | 46,5       | 66,5               | GC/MS: Alkohole: 3,2 %   |
| 53,8        | 0,0                | 0,0         | n.b.        | 46,2         | 46,2       | 62,5               |                          |
| 13,2        | 38,2               | 0,0         | 2,2         | 48,6         | 86,8       | 16,0               |                          |
| 6,4         | 29,4               | 0,0         | 1,9         | 64,2         | 100,0      | 16,0               |                          |
| 0,4         | 0,0                | 0,0         | 1,4         | 99,1         | 99,5       | 17,0               |                          |
| 1,8         | 4,3                | 0,0         | 1,5         | 93,9         | 98,2       | 16,0               |                          |
| 9,6         | 0,0                | 0,0         | 1,4         | 90,4         | 90,4       | 16,0               |                          |
| 18,2        | 0,0                | 0,0         | 1,1         | 81,8         | 81,8       | 16,0               |                          |
| 1,5         | 0,0                | 0,0         | 1,5         | 98,5         | 98,5       | 16,0               |                          |
| 19,1        | 57,6               | 0,0         | 1,8         | 23,3         | 80,9       | 16,0               |                          |
| 13,5        | 55,7               | 0,0         | 2,2         | 30,9         | 86,5       | 16,0               |                          |
| 7,0         | 0,0                | 0,0         | 2,08(Acet.) | 93,0 (Acet.) | 93,0       | 16,0               | Acetalisierung           |
| 27,6        | 68,4               | 0,0         | 1,2         | 4,1          | 72,4       | 16,0               |                          |
| 17,6        | 67,0               | 0,0         | 1,8         | 15,0         | 82,3       | 16,0               |                          |
| 95,6        | 4,3                | 0,0         | n.b.        | 0,0          | 4,3        | 16,0               |                          |
| 25,5        | 4,0                | 0,0         | 1,4         | 70,5         | 74,5       | 16,0               |                          |
| 14,7        | 2,8                | 0,0         | 1,5         | 83,5         | 85,3       | 16,0               |                          |
| 15,8        | 18,7               | 0,0         | 1,3         | 65,6         | 84,2       | 16,0               |                          |
| 15,9        | 13,9               | 0,0         | 1,5         | 70,3         | 84,1       | 16,0               |                          |
| 7,4         | 8,1                | 0,0         | 1,4         | 84,5         | 92,6       | 16,0               |                          |
| 20,1        | 14,9               | 0,0         | 1,5         | 64,9         | 79,9       | 16,0               |                          |
| 17,4        | 27,1               | 0,0         | 2,0         | 55,5         | 82,6       | 16,0               |                          |
| 16,2        | 0,0                | 0,0         | 0,7         | 83,8         | 83,8       | 16,0               |                          |
| 12,8        | 1,4                | 0,0         | 0,8         | 85,8         | 87,2       | 16,0               |                          |
| 9,0         | 0,0                | 0,0         | 0,4         | 91,0         | 91,0       | 16,0               |                          |
| 7,4         | 0,0                | 0,0         | 0,4         | 92,6         | 92,6       | 16,0               |                          |
| 60,6        | 6,6                | 0,0         | 0,4         | 32,9         | 39,4       | 16,0               |                          |
| 10,8        | 0,0                | 0,0         | 1,1         | 89,2         | 89,2       | 16,0               |                          |
| 35,2        | 4,2                | 0,0         | 0,4         | 60,6         | 64,8       | 16,0               |                          |
| 14,0        | 0,4                | 0,0         | 1,8         | 85,6         | 86,0       | 16,0               |                          |
| 5,0         | 0,5                | 0,0         | 1,3         | 94,4         | 95,0       | 16,0               |                          |
| 1,7         | 0,0                | 0,0         | 1,3         | 98,3         | 98,3       | 16,0               |                          |
| 51,6        | 2,6                | 0,0         | 1,3         | 45,8         | 48,4       | 16,0               |                          |
| 42,3        | 4,1                | 0,0         | 0,7         | 53,6         | 57,7       | 16,0               |                          |
| 3,1         | 12,1               | 0,0         | 1,4         | 84,8         | 96,9       | 16,0               |                          |
| 0,0         | 0,0                | 0,0         | 0,9         | 100,0        | 100,0      | 43,0               |                          |
| 8,9         | 2,5                | 0,0         | 1,4         | 88,6         | 91,1       | 17,0               | langsame Drucksteigerung |
| 0,0         | 0,0                | 0,0         | 1,1         | 100,0        | 100,0      | 16,0               | CO2-Zugabe 28,6 %        |

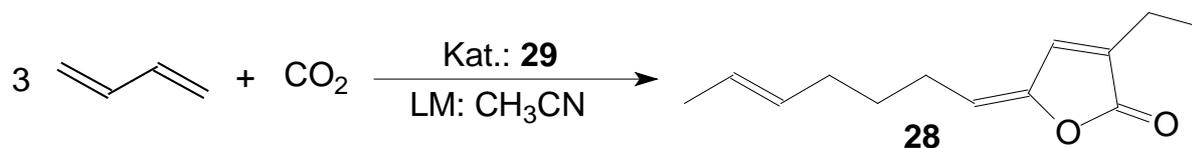
Tab. 44: Ergebnisse der Hydroformylierungen in Reaktor B (fortgesetzt)

| Katalysatorsystem                                         | Substrat | Druck<br>[bar] | Temp.<br>[°C] | Lösungs-<br>mittel              | 4 [%] | 3 [%] | 2 [%] | 1 [%] |
|-----------------------------------------------------------|----------|----------------|---------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 500            | 23            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 36,5  | 47,7  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 100            | 23            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,4   | 40,8  | 57,2  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 500            | 25            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 12,2  | 2,1   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5000           | 24            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 16,7  | 2,6   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5000           | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 47,4  | 41,1  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5000           | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5000           | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5000           | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5200           | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 2,5   | 3,8   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 4-Octen  | 5000           | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 67,8  | 24,8  | 5,8   | 0,2   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 500            | 22            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,2   | 10,7  | 12,8  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5000           | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,0   | 8,0   | 7,2   |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 1-Octen  | 5000           | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0,0   | 0,1   | 32,9  | 35,4  |
| Rh(cod)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> 7 | 4-Octen  | 5000           | 70            | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 43,6  | 16,6  | 3,3   | 0,2   |

## 4 Experimenteller Teil

---

| 1-Octen [%] | isomere Octene [%] | Octan [%] | n / i | Ausbeute [%] | Umsatz [%] | Reaktionsdauer [h] | Bemerkungen      |
|-------------|--------------------|-----------|-------|--------------|------------|--------------------|------------------|
| 8,6         | 7,6                | 0,0       | 1,3   | 84,2         | 91,4       | 43,0               |                  |
| 0,9         | 0,6                | 0,0       | 1,4   | 98,5         | 99,1       | 68,0               |                  |
| 73,7        | 12,0               | 0,0       | 0,2   | 14,3         | 26,3       | 2,0                |                  |
| 60,2        | 20,5               | 0,0       | 0,2   | 19,3         | 39,8       | 2,0                |                  |
| 8,2         | 3,3                | 0,0       | 0,9   | 88,5         | 91,8       | 16,0               | Argon-Zugabe 25% |
| 92,6        | 7,4                | 0,0       | n.b.  | 0,0          | 7,4        | 6,0                |                  |
| 0,0         | 1,5 (Isom.)        | 98,5      | n.b.  | 98,5         | 100,0      | 17,0               | Hydrierung       |
| 87,3        | 12,7               | 0,0       | n.b.  | 0,0          | 12,7       | 6,0                |                  |
| 70,4        | 23,2               | 0,0       | 1,5   | 6,4          | 29,6       | 16,0               | Argon-Zugabe 27% |
| 0,7(4-Oc.)  | 0,7                | 0,0       | n.b.  | 98,2         | 99,3       | 16,0               |                  |
| 73,3        | 3,0                | 0,0       | 1,2   | 23,7         | 26,7       | 16,0               |                  |
| 55,7        | 29,1               | 0,0       | 0,9   | 15,2         | 44,3       | 16,0               | 1-Octen: 0,6 ml  |
| 26,8        | 4,8                | 0,0       | 1,1   | 68,4         | 73,2       | 17,0               |                  |
| 36,3(4-O.)  | 4,1                | 0,0       | n.b.  | 63,7         | 67,8       | 16,0               |                  |

4.4.3 Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub>

Die rhodiumkatalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> wird in Acetonitril durchgeführt. Das Butadien wird vor Reaktionsbeginn in den Reaktionsbehälter einkondensiert. Dazu wird ein 75 ml-Druckbehälter von außen vorgekühlt und mit gasförmigem Butadien befüllt. Die Massenbestimmung des Butadien erfolgt über Rückwiegen des Butadien-Vorratsgefäßes. Nachdem sich der Druckbehälter wieder auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird das Butadien mit 12 bar Argonüberdruck in den Reaktor überführt, in dem bereits der Katalysator und das Lösungsmittel vorgelegt worden ist. Das als Reaktand notwendige CO<sub>2</sub> wird mit 60 bar Überdruck gasförmig in den Reaktionsraum geleitet.

## 4.4.3.1 Cooligomerisierung bei 70 bar (Reaktor A)

Der Katalysator (62,0 mg Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(acac), **29a**, 0,24 mmol) und 0,1 ml Triethylphosphan (85,1 mg, 0,72 mmol) werden in 45 ml Acetonitril gelöst und unter Inertbedingungen in den Reaktor A überführt. Das in einen separaten Druckbehälter einkondensierte Butadien (20,3 g, 0,18 mol) wird mit Argondruck in den Reaktor überführt, anschließend werden 22 g CO<sub>2</sub> (0,5 mol) mit einem Druck von 60 bar aufgespresst.

Der Reaktor wird während der Reaktionsdauer von 24 h in einem Silikonölbad auf eine Temperatur von 160 °C (Ölbadtemperatur) aufgeheizt. Nach Entnahme der Produktlösung wird die im Vakuum aufkonzentrierte Lösung mittels einer Kugelrohrdestille in mehrere Fraktionen aufgetrennt. Man erhält bei  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar und 120 °C eine farblose Fraktion von C<sub>9</sub>-δ-Lacton **5** und bei  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar und 140 °C eine gelbe Fraktion, die Anteile von C<sub>13</sub>-γ-Lacton **28** enthält.

## 4.4.3.2 Cooligomerisierung bei 1700 bar (Reaktor B)

Für die Cooligomerisierung unter hohem Druck wird die gleiche Eduktlösung verwendet, wie sie bei der Cooligomerisierung in Reaktor A eingesetzt wird. Die Lösung wird über die Edelstahlkapillare in den Vormischbehälter M der Hochdruckapparatur überführt. Dieser Druckbehälter wird von außen gekühlt, Butadien wird einkondensiert. Nach Erwärmung auf Raum-

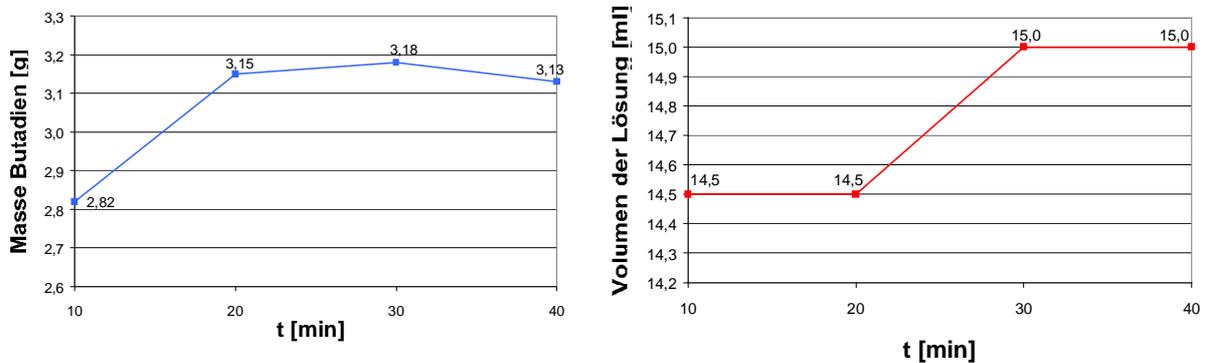
temperatur wird CO<sub>2</sub> mit einem Druck von 60 bar aufgespresst. Ein Teil der flüssigen Phase dieser Eduktmischung wird in den Reaktor B überführt, mit Hilfe der Spindelpresse wird der Reaktionsvordruck von 1000 bar aufgebaut.

Der Reaktor wird auf eine Außentemperatur von 120 °C aufgeheizt, die während der Reaktionsdauer von 19 h konstant gehalten wird. Der Druck im Inneren des Reaktors beträgt 1700 bar bei einer Innentemperatur von 105 °C. Nach einer Reaktionsdauer von 2 h wird eine Farbänderung der Lösung von gelb nach orange beobachtet.

In der Produktlösung konnten NMR-spektroskopisch und auch mittels GC/MS sowohl **5** als auch **28** nachgewiesen werden, die jedoch beide nicht in Substanz isoliert werden konnten. Als Hauptprodukt der Umsetzung wurde 4-Vinylcyclohexen gefunden.

#### 4.4.3.3 Butadien-Quantifizierung über <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie

In einem Kontrollexperiment erfolgt die Bereitung der NMR-Probenlösung in einem auf 10 °C thermostatisierten Gefäß. 10 ml (entsprechen 7,90 g) Acetonitril werden als Lösungsmittel vorgelegt, Butadien wird einkondensiert. Es wird die Volumenzunahme und Massenzunahme bis zum Gleichgewichtswert der Gassättigung gemessen, der nach ca. 30 Minuten erreicht ist (Abb. 33).



**Abb. 33:** Masse an Butadien und Volumenzunahme der Acetonitril-Lösung beim Versuch einer Butadien-Quantifizierung

Umrechnung der Butadien-Einwaage in Stoffmengenverhältnisse:

| <b>Substanz:</b>   | <b>Acetonitril</b> | <b>1,3-Butadien</b> |                     |            |
|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|------------|
| Molmasse:          | 41,05 g/mol        | 54,09 g/mol         |                     |            |
| eingesetzte Masse: | 7,90 g             | 3,15 g              | ⇒ Gesamtmasse:      | 11,05 g    |
| Stoffmengen:       | 192,4 mmol         | 58,2 mmol           | ⇒ Gesamtstoffmenge: | 250,6 mmol |

Die Stoffmengenanteile ergeben sich somit zu:

$$n_{\text{CH}_3\text{CN}} = \frac{192,4 \text{ mmol}}{250,6 \text{ mmol}} = 0,768$$

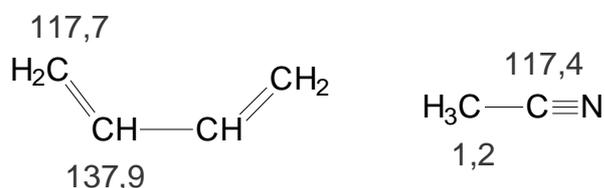
$$n_{\text{Butadien}} = \frac{58,2 \text{ mmol}}{250,6 \text{ mmol}} = 0,232$$

Es resultiert also im Gemisch ein Stoffmengenverhältnis von:

$$\frac{n_{\text{Butadien}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}} = \frac{0,232}{0,768} = \underline{1 : 3,31}$$

Um den Anteil von gelöstem Butadien zu ermitteln, werden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit der „Inverse Gated Decoupling“-Pulssequenz aufgenommen (ein Puls pro zwei Minuten), so dass diese protonen-breitband-entkoppelten Spektren integrierbar und daher quantitativ auswertbar sind.<sup>[70,71]</sup>

Die Butadien-Menge lässt sich somit aus den Daten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmen: Die chemischen Verschiebungen der Signale im Spektrum werden den beiden Verbindungen 1,3-Butadien und Acetonitril zugeordnet, wie in Abb. 34 dargestellt ist. In Tab. 45 sind die zugehörigen Flächenintegrale aufgeführt.



**Abb. 34:** Signalzuordnungen der  $\delta$ -Werte im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für 1,3-Butadien und Acetonitril<sup>[72]</sup>

Tab. 45: Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestimmte Flächenintegrale

| Substanz    | Atomgruppe    | $\delta =$ | Flächeneinheiten (FE) | Summe der FE | C-Atome pro Molekül |
|-------------|---------------|------------|-----------------------|--------------|---------------------|
| Butadien    | $\text{CH}_2$ | 117,7      | 1,02                  | 2,02         | 4                   |
|             | $\text{CH}$   | 137,9      | 1,00                  |              |                     |
| Acetonitril | $\text{CH}_3$ | 1,2        | 1,40                  | 3,06         | 2                   |
|             | $\text{CN}$   | 117,4      | 1,66                  |              |                     |

Das Stoffmengenverhältnis berechnet sich zu:

$$\frac{n_{\text{Butadien}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}} = \frac{3,06 \cdot 4}{2 \cdot 2,02} = \underline{\underline{1 : 3,03}}$$

Gegenüber dem „wahren“ Wert von 1 : 3,31 bedeutet dieses Ergebnis eine Abweichung um 8,5 % nach unten. Als Hauptfehlerquelle kann man das teilweise Verdampfen von Acetonitril bei der Einleitung von gasförmigem Butadien annehmen. Dadurch wird der im NMR ermittelte Acetonitril-Anteil der Mischung *kleiner* als der wahre Wert.

In einem weiteren Versuch ergeben sich folgende Werte:

Einwaage: 
$$\frac{n_{\text{Butadien}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}} = \frac{0,212}{0,788} = \underline{\underline{1 : 3,71}}$$

$^{13}\text{C}$ -NMR-Bestimmung: 
$$\frac{n_{\text{Butadien}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}} = \frac{2,86 \cdot 4}{2 \cdot 1,94} = \underline{\underline{1 : 2,76}}$$

Hier ist der aus dem NMR-Spektrum ermittelte Wert um 25,6 % zu klein. Wiederum kann die teilweise Verdampfung des Acetonitrils als Hauptfehlerquelle angesehen werden, zumal bei diesem Versuch die Gesamtzeitdauer der Butadieneinleitung 70 Minuten betrug, im Gegensatz zur Gaseinleitungsdauer von nur 40 Minuten im ersten Experiment.

In einem „Verdünnungsexperiment“ wird die Butadien-Acetonitril-Mischung mit vorgekühltem, aber nicht butadiengesättigtem Acetonitril im Verhältnis 1 : 1 versetzt. Man erhält folgendes Ergebnis:

Einwaage: 
$$\frac{n_{\text{Butadien}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}} = \frac{0,212}{0,788} \cdot \frac{1}{2} = \underline{\underline{1 : 7,42}}$$

$^{13}\text{C}$ -NMR-Bestimmung: 
$$\frac{n_{\text{Butadien}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}} = \frac{7,17 \cdot 4}{2 \cdot 1,00} = \underline{\underline{1 : 14,34}}$$

Hier ist der mit Hilfe des NMR-Spektrums ermittelte Wert um 93,1 % zu groß, beträgt also fast das doppelte des berechneten Verhältnisses. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass beim Verdünnungsvorgang scheinbar ein Großteil des bereits gelösten Butadiens wieder aus der Lösung abgegeben wird.

Mit Hilfe dieser Methode ist die Bestimmung des Stoffmengenanteils an Butadien im Reaktionsgemisch einer Cooligomerisierung möglich, jedoch mit zu großen Fehlern behaftet. Da das insbesondere das letzte Experiment (Verdünnung mit nicht-butadiengesättigtem Lösungsmittel) deutlich zu große Fehler liefert, ist bei einer Probenvorbereitung darauf zu achten, dass kein Ausgasen der Lösung erfolgt.

## 4.6 Synthesen

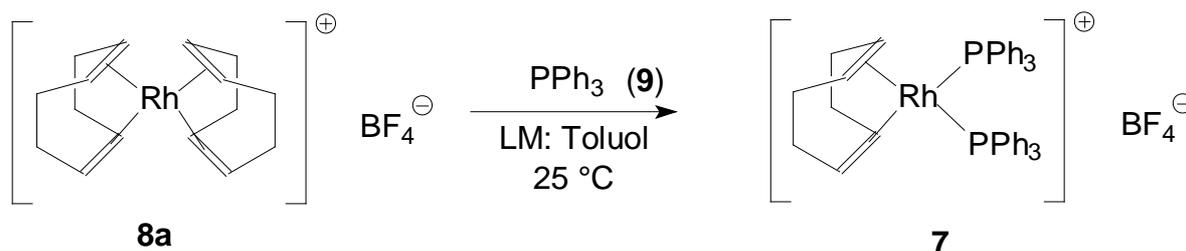
### 4.6.1 Darstellung literaturbekannter Ausgangsverbindungen

Ausgehend von  $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurde  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]_2$  **31** auf die in der Literatur<sup>[73]</sup> beschriebenen Weise dargestellt. In einem weiteren Schritt wurde **31** nach gleicher Vorschrift zu  $\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})$  **29a** umgesetzt.

$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  **30** wurde aus  $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  nach der literaturbekannten Arbeitsvorschrift<sup>[74]</sup> dargestellt.

$\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurde gemäß der Literatur<sup>[75]</sup> zu  $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{Cl}]_2$  **32** umgesetzt. Aus **32** wurde nach [76]  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$  **8a** dargestellt.<sup>62</sup>

### 4.6.2 Darstellung von $\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2\text{BF}_4$ (**7**) aus $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$ (**8a**)



272,5 mg  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$  (**8a**) (0,67 mmol) und 534,9 mg Triphenylphosphan (**9**) (2,04 mmol) werden unter einer Argonatmosphäre in einem Rundkolben vorgelegt. Nach Zugabe von 200 ml wasserfreiem Toluol wird die Lösung, die noch ungelöste Bestandteile enthält, über 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe ändert sich dabei von orangerot nach gelb. Der gelbe Feststoff wird über eine Glasfritte abfiltriert und zur Entfernung überschüssigen Triphenylphosphans dreimal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen. Die Trocknung erfolgt im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute von **7**: 506,6 mg (822,475 g/mol) = 0,616 mmol = 93,0 % d. Th.  
gelber Feststoff

Die Spektren zu **7** sind im Anhang (Kap. 5.1) abgebildet.

<sup>62</sup> Analytische Daten zu **7** finden sich auch bei GREEN et al.<sup>[77]</sup>

CH-Analyse: C: ber. 64,26 %; gef. 63,43 %      H: ber. 5,15 %; gef. 5,10 %

Schmelzpunkt:  $T_F = 192\text{ °C}$ , unter Zersetzung, Lit.: 192-194 °C<sup>[77]</sup>

IR (KBr): 521s, 696s, 749m, 1056s, 1086s, 1306w, 1436s, 1480m, 2830w, 2875w, 2921w, 3046w  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 2,1\text{-}2,5$  (m, 8H, COD-H3/4/7/8); 4,5 (s, 4H, COD-H1/2/5/6); 7,2-7,3 (m, 30H,  $\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 63 MHz):  $\delta = 31,0$  (COD-C3/4/7/8); 99,5 (d,  $|^1J_{\text{Rh,C}}| = 4,6\text{ Hz}$ , COD-C3/4/7/8); 129,1 ( $\text{PPh}_3\text{-C3}$ ); 130,7 (d,  $|^1J_{\text{C,P}}| = 21,8\text{ Hz}$ ,  $\text{PPh}_3\text{-C1}$ ); 131,4 ( $\text{PPh}_3\text{-C4}$ ); 134,5 ( $\text{PPh}_3\text{-C2}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ : ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta = 27,4$  (d,  $|^1J_{\text{Rh,P}}| = 145,2\text{ Hz}$ ,  $\text{PPh}_3$ ).

# 5 Anhang

## 5.1 Spektren

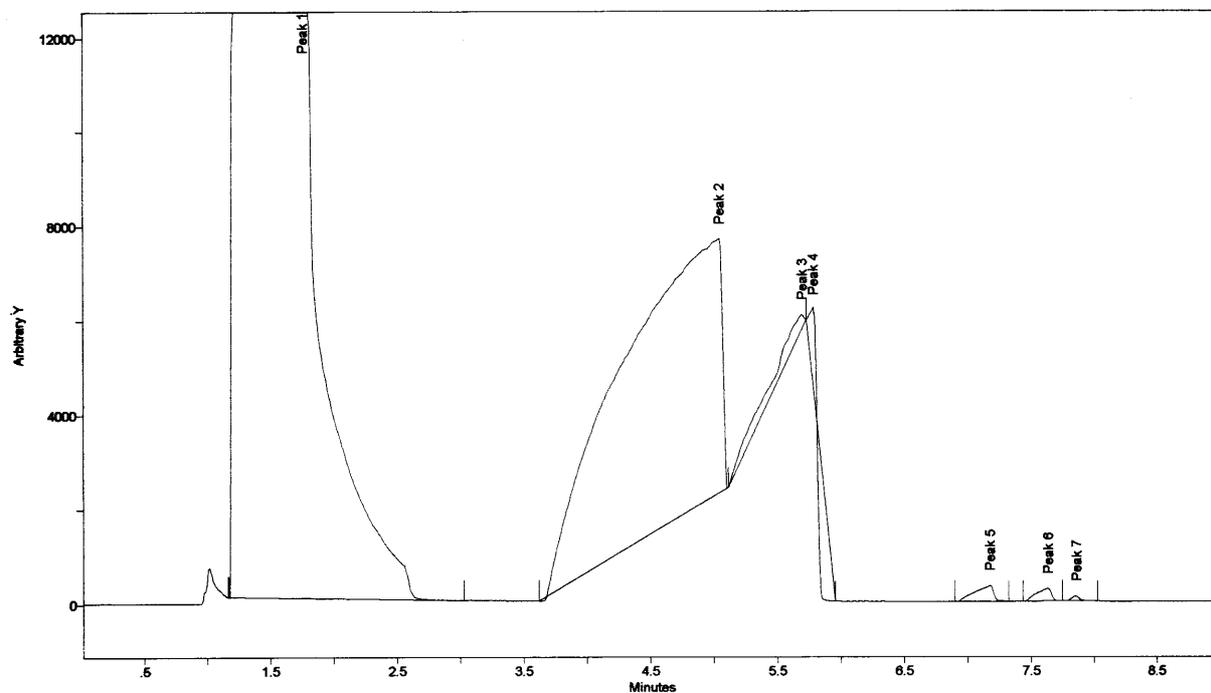


Abb. 35: GC/IR-Analyse: Produkte der Hydroformylierung von 2-Methyl-2-buten **19** (Gaschromatogramm)

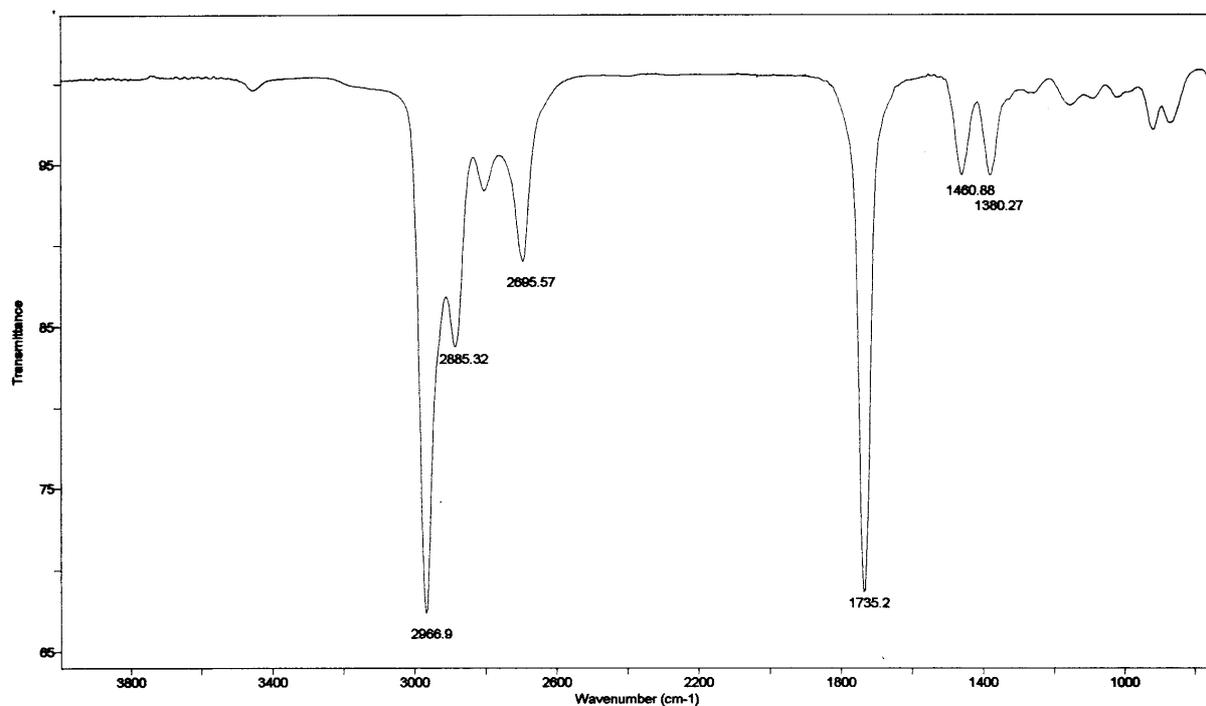


Abb. 36: IR-Spektrum eines durch Hydroformylierung von **19** entstandenen Aldehyds (Abb. 35, „Peak 2“)

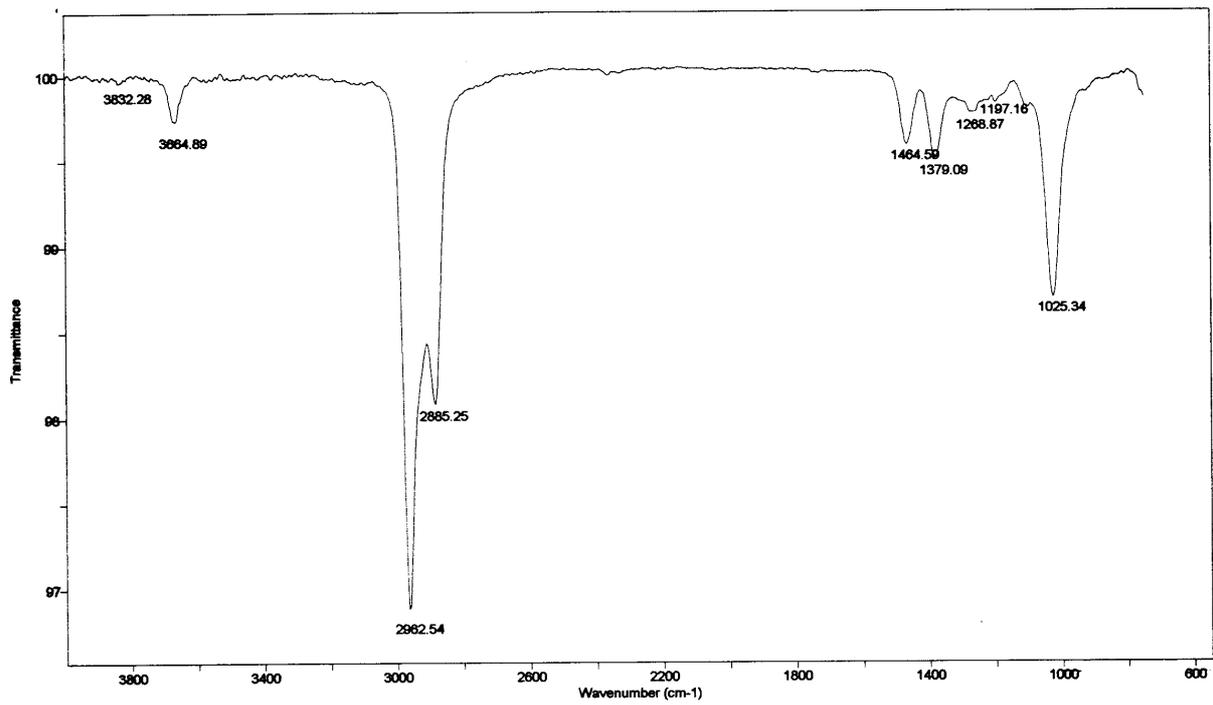


Abb. 37: IR-Spektrum von Alkohol 33a (Hydroformylierung von 19)

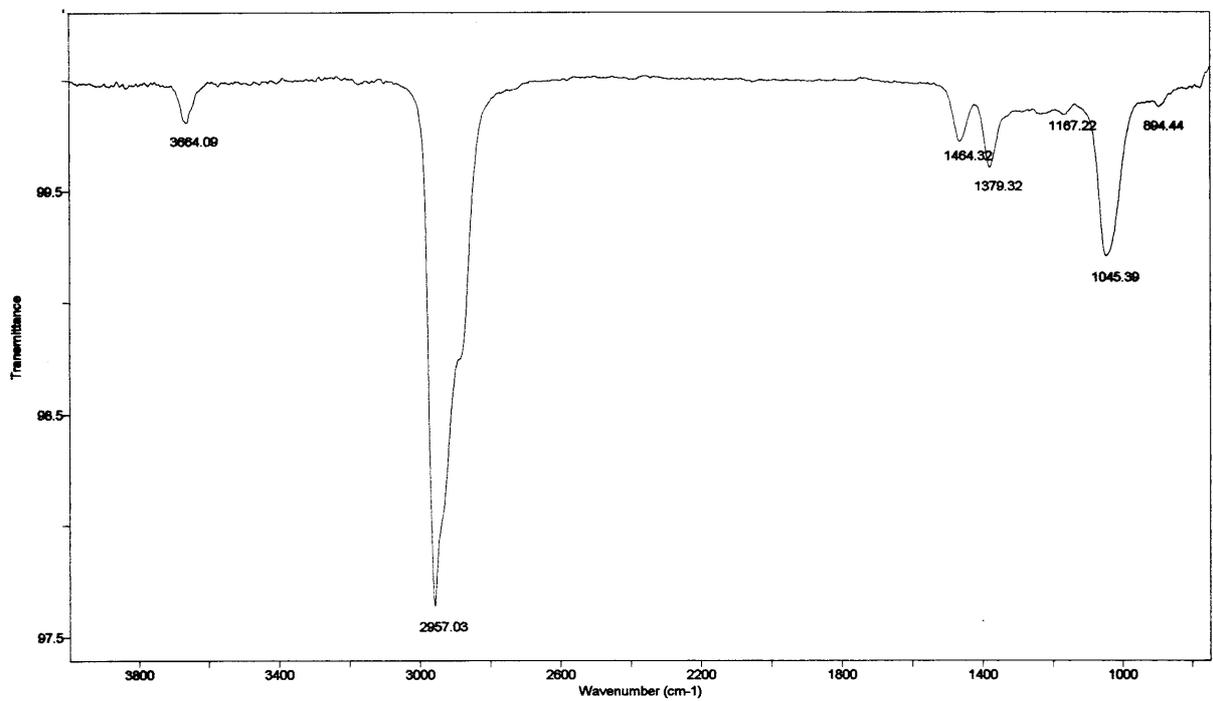


Abb. 38: IR-Spektrum von Alkohol 33b (Hydroformylierung von 19)

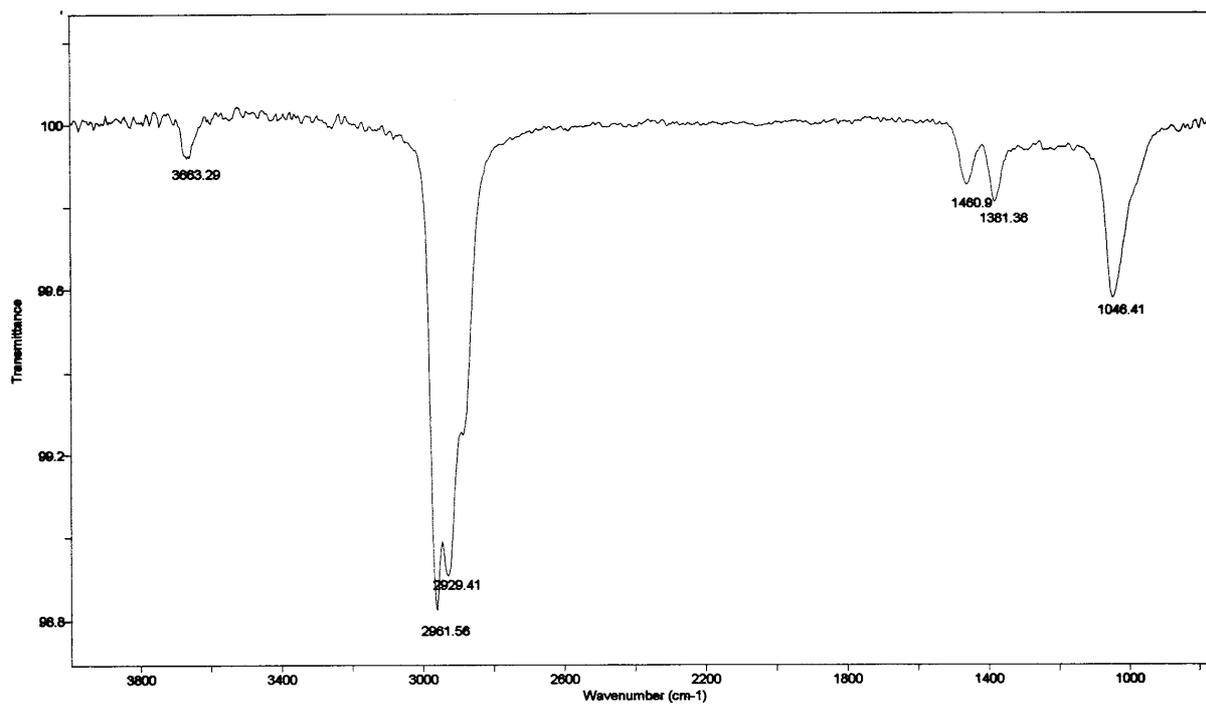
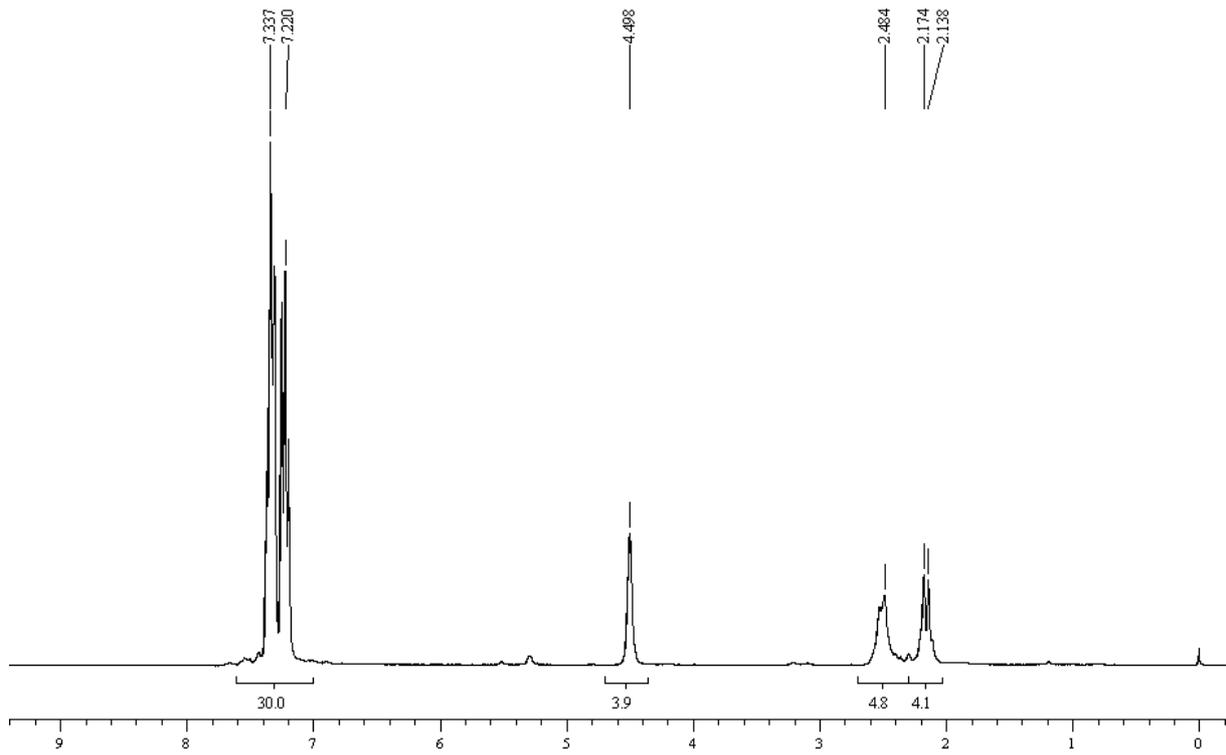
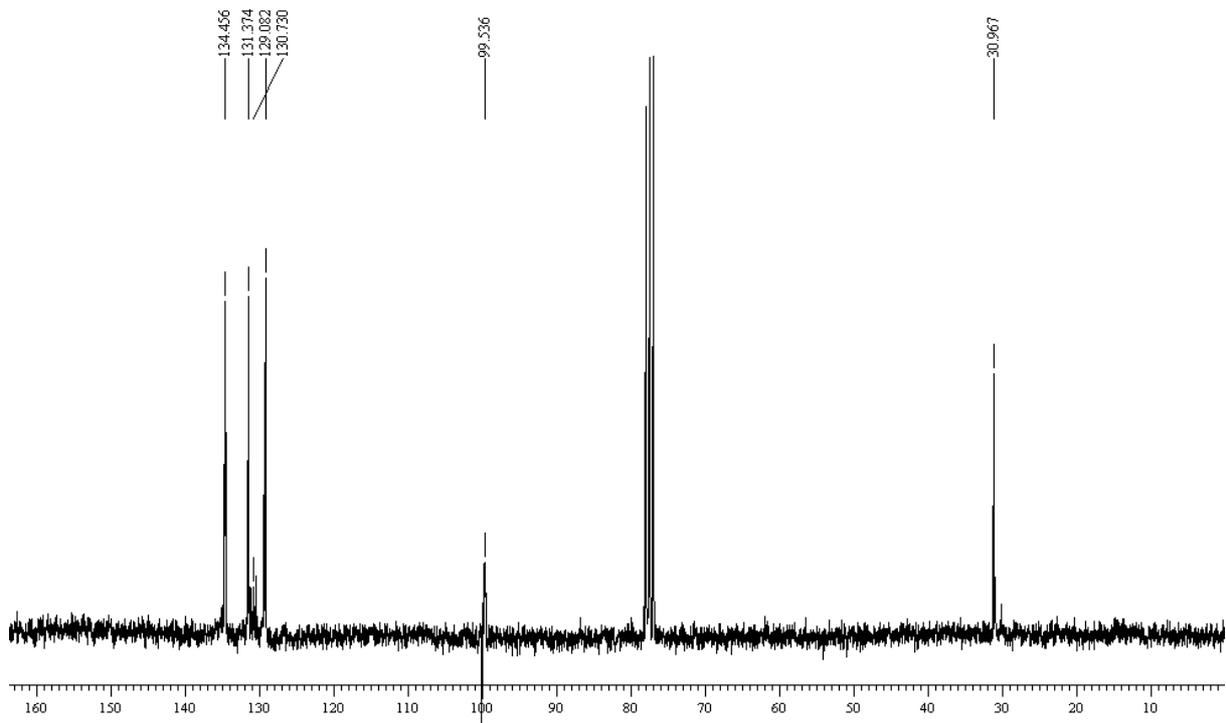


Abb. 39: IR-Spektrum von Alkohol **33c** (Hydroformylierung von **19**)

Tab 46: IR-Absorptionen der Alkohole **33a** - **c** und eines Aldehyds (Hydroformylierung von **19**)

| $\nu$ (Alkohol <b>33a</b> )<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu$ (Alkohol <b>33b</b> )<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu$ (Alkohol <b>33c</b> )<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\nu$ (Aldehyd)<br>[cm <sup>-1</sup> ] | zugeordnete funktionelle Gruppe |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|
| 3665 w                                             | 3664 w                                             | 3663 w                                             | –                                      | freies –OH                      |
| 2963 s                                             | 2957 s                                             | 2962 s                                             | 2967 s                                 | aliphatische –C–H               |
| 2885 s                                             | –                                                  | 2929 s                                             | 2885 s                                 | aliphatische –C–H               |
| –                                                  | –                                                  | –                                                  | 1735 s                                 | C=O                             |
| 1465 w                                             | 1464 w                                             | 1460 w                                             | 1461 w                                 | aliphatische –C–H               |
| 1379 w                                             | 1379 w                                             | 1381 w                                             | 1380 w                                 | –O–H                            |
| 1025 m                                             | 1045 m                                             | 1046 m                                             | –                                      | C–O                             |

Im Bereich typischer Carbonyl-Absorptionen bei  $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$  finden sich in den IR-Spektren aller drei Alkohole keine Signale.<sup>[78]</sup>

Abb. 40:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7Abb. 41:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 7

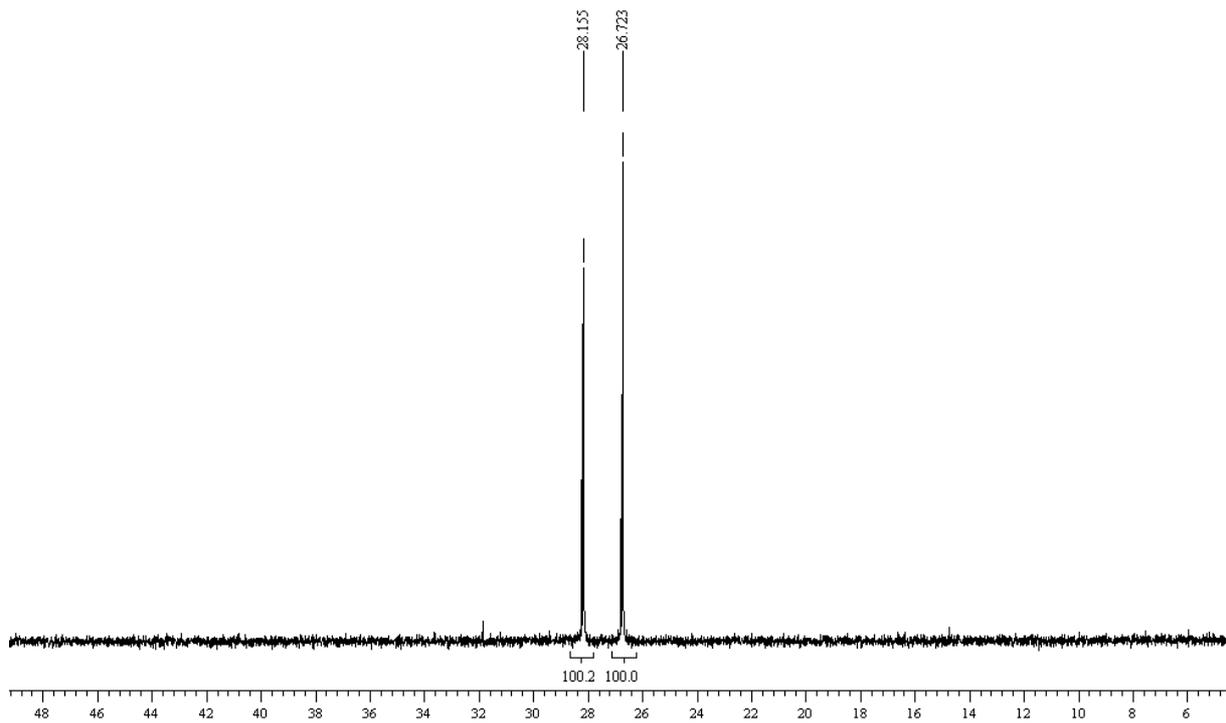


Abb. 42:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 7

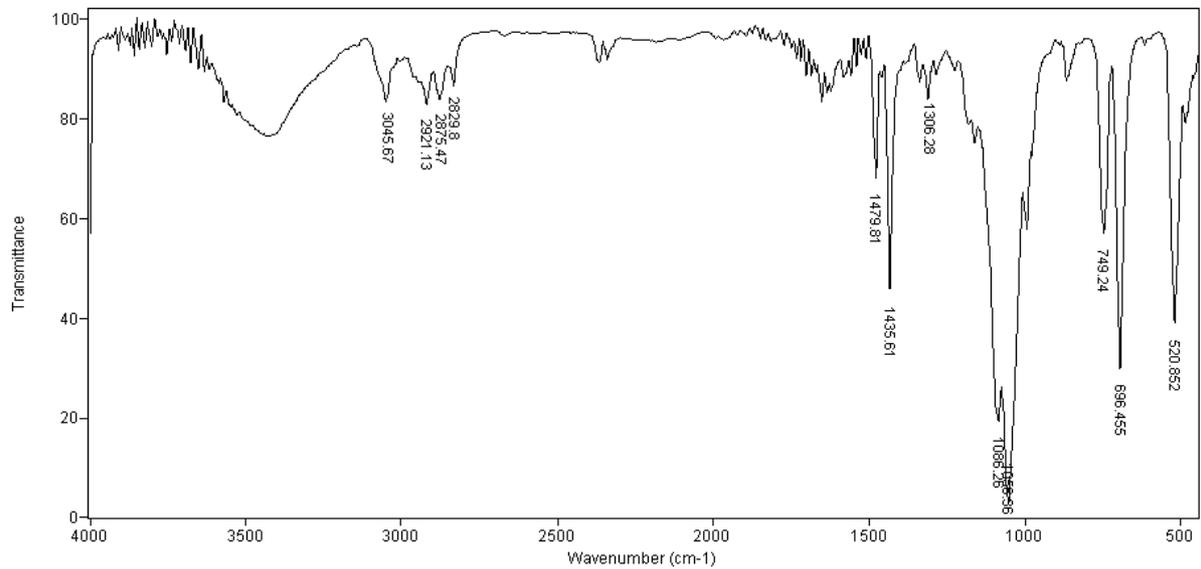


Abb. 43: IR-Spektrum von 7

## 5.2 Kristallographische Daten

Tab. 47: Kristallographische Daten zur Verbindung 7

| MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) | 7                                                                 |               |             |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------|-------------|
| Summenformel                                     | C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> BF <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Rh |               |             |
| Molgewicht [g]                                   | 822,475                                                           |               |             |
| Kristallhabitus                                  | gelbe Nadeln                                                      |               |             |
| Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]           | 0,4 × 0,2 × 0,25                                                  |               |             |
| Kristallsystem                                   | monoklin                                                          |               |             |
| Raumgruppe                                       | Cc (No.9)                                                         |               |             |
| Temperatur [K]                                   | 200(2)                                                            |               |             |
| Z / Dichte (ber.) $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]    | 2 / 1,436                                                         |               |             |
| V [ $\text{\AA}^3$ ]                             | 3808,9                                                            |               |             |
| Längen [ $\text{\AA}$ ]                          | a                                                                 | b             | c           |
|                                                  | 21,8643(14)                                                       | 10,8366(7)    | 18,9130(12) |
| Winkel [°]                                       | $\alpha$                                                          | $\beta$       | $\gamma$    |
|                                                  | 90                                                                | 121,78900(10) | 90          |
| Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ] | 0,583                                                             |               |             |
| Reflexe beob./ unabhängig                        | 19497 / 8705                                                      |               |             |
| Reflexe/Restraints/Parameter                     | 8705 / 2 / 479                                                    |               |             |
| $\theta$ -Bereich [°]                            | 2,18 – 28,30                                                      |               |             |
| goodness-in-fit on F <sup>2</sup>                | 1,023                                                             |               |             |
| R1; wR2 (F)                                      | 0,0388 / 0,0773                                                   |               |             |
| R1; wR2 (F <sup>2</sup> )                        | 0,0487 / 0,0811                                                   |               |             |
| Restelektronendichte [e $\text{\AA}^{-3}$ ]      | 0,398 und -0,394                                                  |               |             |
| benutzte Programme                               | SHELX-97 <sup>[68]</sup> , xpma, zortep <sup>[69]</sup>           |               |             |

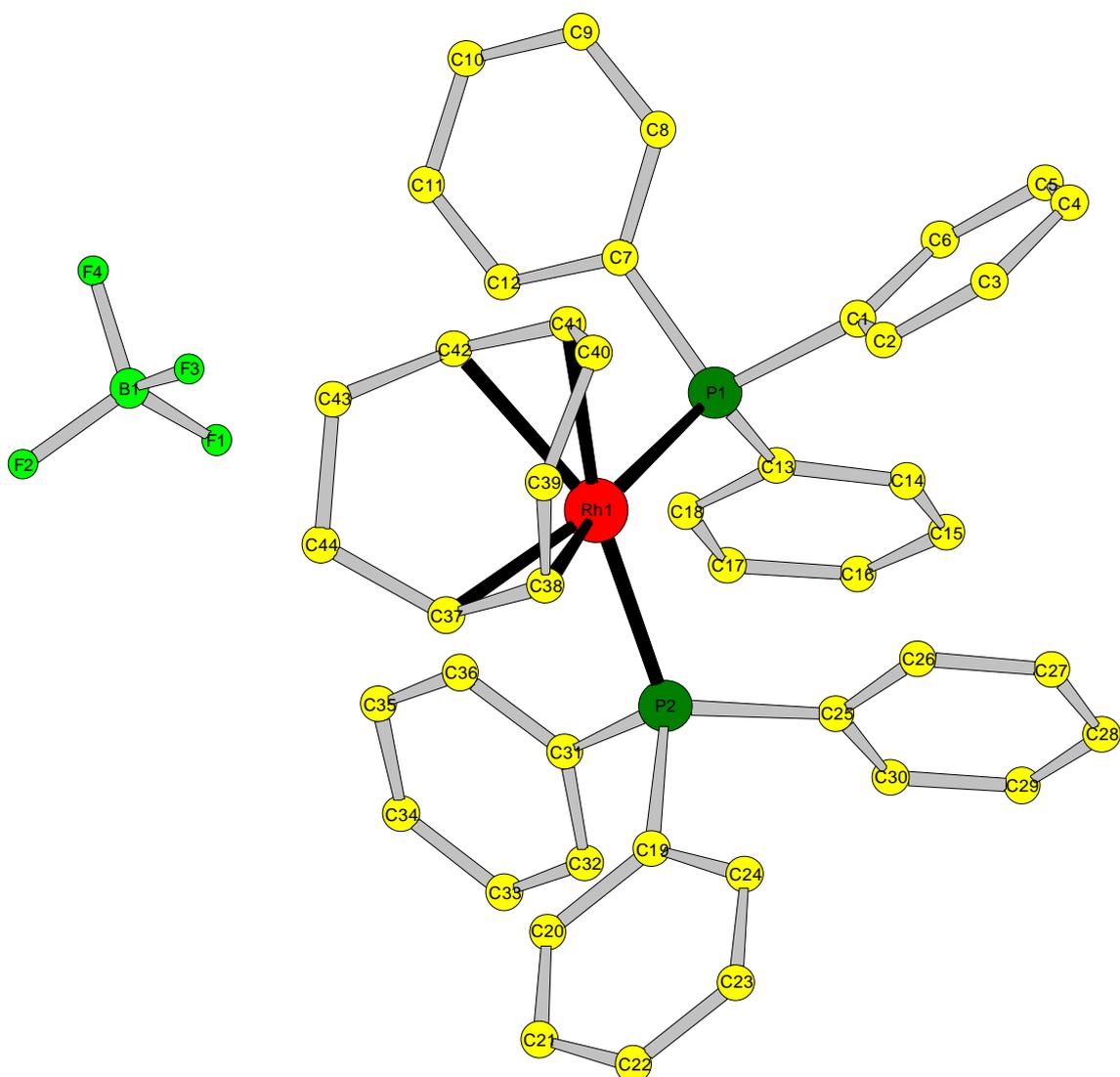


Abb. 44: Röntgenstrukturanalyse von 7

Tab. 48: Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel der Verbindung 7

| Atomabstände [pm] |            | Bindungswinkel [°]: |           |
|-------------------|------------|---------------------|-----------|
| Rh1 – P1          | 236,18(12) | P1 – Rh1 – P2       | 93,26(4)  |
| Rh1 – P2          | 232,20(10) | C38 – Rh1 – C41     | 80,05(15) |
| Rh1 – C37         | 221,8(5)   | C37 – Rh1 – C42     | 78,81(15) |
| Rh1 – C38         | 221,3(4)   | C41 – Rh1 – C42     | 35,13(14) |
| Rh1 – C41         | 226,8(4)   | C37 – Rh1 – C38     | 36,21(16) |
| Rh1 – C42         | 228,7(3)   |                     |           |



## 6 Dank

Mein Dank gilt in erster Linie allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dinjus für das hervorragende Arbeitsklima. Insbesondere bin ich Herrn Dr. Stephan Pitter für viele hilfreiche Tipps, Diskussionen und wertvolle Anregungen zu großem Dank verpflichtet, ebenso - und nicht minder - den Herren Dr. Thomas Zevaco, Dr. Olaf Walter und Dr. Franz Gaßner.

Allen Mit-Doktorandinnen und Doktoranden des Instituts möchte ich für die Unterstützung danken, insbesondere Dr. Uwe Storzer, Dr. Peter Schulz, Dr. Christine Ernst und Martin Ahlmann. Mit Labormaterial und Rat und Tat haben mich Doreen Neumann und Annette Janssen versorgt, wofür ich mich herzlich bedanken möchte.

Die GC/MS-Analytik wurde immer prompt und in bester Qualität von Frau R. Will erledigt, ebenso wie andere analytische Probleme von den Herren Dr. K. Jay (GC), G. Zwick (MS) und K. Hedwig (GC/IR) auf hervorragende Weise gelöst werden konnten. Frau Dr. K. Hell danke ich für die HPLC-Trennungen, Herrn Dr. R. Stahl und Frau M. Frank für die Durchführung von Elementaranalysen.

Herrn Dr. H. Ederer, Frau Dr. A. Kögel und Frau Dr. G. Wiegand haben mir jederzeit bei Fragestellungen der physikalischen Chemie bereitwillig Auskunft gegeben. Danke!

Einen besonderen Dank schulde ich der Mechanikwerkstatt des Instituts, da meine rasant wachsende Versuchsapparatur ohne die rasche und unkomplizierte Hilfe der dortigen Mitarbeiter, insbesondere von den Herren E. Kehrwecker, F. Koch und B. Eberle, keinesfalls immer einsatzfähig gewesen wäre. Auch die Mitarbeiter der Elektrowerkstatt, die Herren V. Meinzer, D. Hager und H. Kahrau, konnten mir immer helfen, wenn weitere Umbauten oder Erweiterungen der Apparatur nötig waren.

Ich danke allen Mitarbeitern des ITC/CPV dafür, dass ich jederzeit ein angenehmes Betriebsklima vorgefunden habe.

Den Mitarbeitern der Firma Sitec Sieber Engineering in der Schweiz danke ich für die immer schnell und kompetent erteilte Hilfe bei Problemen mit der Hochdruckapparatur, sei es durch das Anfertigen von Präzisionswerkstücken oder durch telefonische Auskünfte.

Frau S. Lude von der Universität Karlsruhe möchte ich für die Anfertigung von Elementaranalysen danken.

Zu guter Letzt danke ich sowohl der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH als auch der Universität Heidelberg für die finanzielle Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht hätte entstehen können.



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.); CD Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage des Römpp-Chemie Lexikons auf CD-ROM, Version 1.0, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [2] S. Hillers, S. Sartori, O. Reiser; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2087-2088.
- [3] B. M. Trost, J. R. Parquette, A. L. Marquart; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3284-3285.
- [4] P. W. Atkins; „*Physikalische Chemie*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage **1996**, 227-228.
- [5] M. G. Evans, M. Polanyi; *Trans. Farad. Soc.* **1935**, *31*, 875-894.
- [6] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring; „*The Theory of Rate Process*“ McGraw-Hill Book Company, New York, **1941**, 98.
- [7] (a) A. Mengel, S. Hillers, M. Glos, K. Bodmann, O. Reiser; „*The Influence of High Pressure on Reactivity and Selectivity in Transition Metal Catalyzed Reactions*“ in: N. S. Isaacs (Hrsg.) „*High Pressure Food Science, Bioscience and Chemistry*“, Royal Society of Chemistry, **1998**, 40-46.  
(b) O. Reiser; *Topics in Catalysis* **1998**, *5*, 105-112.  
(c) A. Drljaca, C. D. Hubbard, R. van Eldik, T. Asano, M. V. Basilevsky, W. J. le Noble; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2167-2289.
- [8] F.-G. Klärner; *Chem. unserer Zeit* **1989**, *2*, 53-63.
- [9] M. Groß; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1238-1240.
- [10] B. Cornils; „*hydroformylation*“ in: B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong (Hrsg.) „*Catalysis from A to Z*“, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, 279-281.

- [11] (a) K. Weissermel, H.-J. Arpe: „*Industrielle Organische Chemie*“ Wiley-VCH, Weinheim, 5. Auflage **1998**, 139-154.  
(b) O. Roelen; DE 849 548, **1938**.
- [12] V. L. Hughes; U.S. 2 880 241, **1959**.
- [13] R. L. Pruett; *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 1-60.
- [14] (a) C. C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid; *Organometallics* **2000**, *19*, 3818-3823.  
(b) P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitzki, K. W. Kottsieper, O. Stelzer; *Chem. Comm.* **2000**, *5*, 451-452.  
(c) M. F. Sellin, P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton; *Chem. Comm.* **2001**, *8*, 781-782.  
(d) F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine; *Chem. Comm.* **2001**, *15*, 1360-1361.
- [15] (a) J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause; *Organometallics* **1991**, *10*, 1350-1355.  
(b) O. Hemminger, A. Marteel, M. R. Mason, J. A. Davies, A. R. Tadd, M. A. Abraham; *Green Chemistry* **2002**, *4*, 507-512.  
(c) D. Koch, W. Leitner; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398-13404.  
(d) T. Davis, C. Erkey; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3671-3678.  
(e) J. Ke, B. Han, M. W. George, H. Yan, M. Poliakoff; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3661-3670.  
(f) H. Borwieck: „*Cyclotrimerisierungen und Hydroformylierungen in überkritischem Wasser*“, Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6302; Dissertation, Universität Heidelberg **1999**.  
(g) E. Dinjus, A. Kruse; „*Applications of Supercritical Water*“ in: R. von Eldik, F.-G. Klärner (Hrsg.): „*High Pressure Chemistry*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 422-446.
- [16] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay: „*Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage, **1986**.
- [17] D. Walther; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1214-1227.

- [18] R. P. A. Sneeden in: „*Comprehensive Organometallic Chemistry*“; G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.); Pergamon Press, 1. Auflage **1982**, Bd. 8, 225.
- [19] (a) A. Behr; *Chem. Ing. Tech.* **1985**, 57, 893-903.  
(b) A. Behr; *Chem. Eng. Technol.* **1987**, 10, 16.
- [20] (a) „*Organic and Bio-Organic Chemistry of Carbon Dioxide*“ (Hrsg.: S. Inoue, N. Yamazaki), Wiley, New York **1982**.  
(b) „*Carbon Dioxide as a Source of Carbon*“ (Hrsg.: M. Aresta, G. Forti), Reidel, Dordrecht **1987**.  
(c) „*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*“, Vol. 2, (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim **1996**, 1048.  
(d) „*Catalytic Activation of Carbon Dioxide*“ (Hrsg.: W. M. Ayers), ACS Symp. Ser. **1988**, 363.  
(e) „*Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction reactions for Carbon Dioxide Utilization*“ (Hrsg.: M. Aresta, J. V. Schloss), NATO ASI Ser. C **1990**.
- [21] A. Behr, „*Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*“, VCH, Weinheim **1988**.
- [22] (a) D. Walther, E. Dinjus; *Z. Chem.* **1983**, 23, 408-409.  
(b) D. Walther; *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 79, 135-174.
- [23] (a) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 747-764.  
(b) I. S. Kolomnikov, T. V. Lysak; *Russ. Chem. Rev.* **1990**, 59, 589-618.  
(c) M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi; *New J. Chem.* **1994**, 18, 133-142.  
(d) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 259-272.  
(e) X. Yin, J. R. Moss; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 27-59.
- [24] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1976**, 605-606.
- [25] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2375-2378.
- [26] (a) A. Musco, A. Silvani; *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, C41-C43.  
(b) A. Musco; *J. Mol. Cat.* **1975/76**, 1, 443-445.

- [27] A. Musco; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1980**, 1, 693-698.
- [28] A. Behr, K. Juszak; *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 263-268.
- [29] A. Musco, C. Perego, V. Tartari; *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, L147-L148.
- [30] (a) S. Pitter, E. Dinjus, N. Holzhey; DE 197 25 735 A1, **1998**.  
(b) N. Holzhey, S. Pitter, E. Dinjus; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 243-248.  
(c) S. Pitter, N. Holzhey; *J. Mol. Cat. A* **1999**, 146, 25-36.
- [31] (a) A. Behr, M. Heite; *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 58-61.  
(b) A. Behr, M. Heite; *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23, 952-955.
- [32] A. Behr; *Chem. Ing. Tech.* **1998**, 70, 685-695.
- [33] V. Haack, E. Dinjus, S. Pitter; *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, 257, 19-22.
- [34] (a) J. Albers; Diplomarbeit (Universität Heidelberg), **1998**.  
(b) V. Haack, F. Gassner, O. Walter, J. Albers, E. Dinjus, "Die homogen katalysierte Cooligomerisierung von 1,3-Butadien und Kohlendioxid. Eine reaktionskinetisch und mechanistisch vollständig aufgeklärte Katalyse?", 32. Jahrestreffen der deutschen Katalytiker, Friedrichsroda, **1999**.
- [35] (a) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3133-3142.  
(b) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2660-2665.
- [36] (a) G. Beggerow; „Eigenschaften der Materie unter hohen Drucken“ in: K. Schäfer, K.-H. Hellwege (Hrsg.); Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe IV, Band 4, Springer Verlag, Heidelberg, **1980**, 58.  
(b) J. Akella, G. C. Kennedy; *J. Chem. Phys.* **1971**, 2, 793-796.
- [37] J. D'Ans, E. Lax: „*Taschenbuch für Chemiker und Physiker*“ Springer-Verlag, Heidelberg, 3. Auflage, **1967**, 1-963.

- [38] P. W. Atkins: „*Physikalische Chemie*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage **1996**, 26.
- [39] (a) R. F. Heck, D. S. Breslow; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023-4027.  
(b) B. Cornils: „*Hydroformylation*“ in: J. Falbe (Hrsg.) „*New Syntheses with Carbon Monoxide*“ Springer-Verlag, Heidelberg, **1980**.
- [40] P. W. Atkins: „*Physikalische Chemie*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage **1996**, 229-231.
- [41] J. Albers; unveröffentlichte Ergebnisse, **2002**.
- [42] T. Sakakura, T.-A. Kobayashi, T. Hayashi, Y. Kabawata, M. Tanaka, I. Ogata; *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, 171-177.
- [43] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.) „*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*“, Vol. 1, VCH Weinheim, **1996**, 29-103.
- [44] R. L. Pruett, J. A. Smith; *J. Org. Chem.* **1969**, 34(2), 327-330.
- [45] (a) F. Rampf; „*Wilkinson catalyst*“ in: B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong (Hrsg.) „*Catalysis from A to Z*“, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**, 628.  
(b) B. Cornils: „*Hydroformylation*“ in: J. Falbe (Hrsg.) „*New Syntheses with Carbon Monoxide*“ Springer-Verlag, Heidelberg, **1980**, 73-74.
- [46] S.-i. Fujita, S. Fujisawa, B. M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Arai; *New J. Chem.* **2002**, 26, 1479-1484.
- [47] Y. Hu, W. Chen, A. M. Banet Osuna, A. M. Stuart, E. G. Hope, J. Xiao; *Chem. Comm.* **2001**, 8, 725-726.

- [48] B. Subramaniam, D. H. Busch; „*Use of dense-phase carbon dioxide in catalysis*“ in: „*ACS Symposium Series*“, **2002**, 809, 364-386.
- [49] G. Musie, M. Wei, B. Subramaniam, D. H. Busch; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 789-820.
- [50] D. R. Pesiri, D. K. Morita, W. Glaze, W. Tumas; *Chem. Comm.* **1998**, 9, 1015-1016.
- [51] M. Wei, G. T. Musie, D. H. Busch, B. Subramaniam; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(11), 2513-2517.
- [52] (a) P. Jessop, D. C. Wynne, S. DeHaai, D. Nakawatse; *Chem. Comm.* **2000**, 8, 693-694.  
(b) C. A. Thomas, R. J. Bonilla, Y. Huang, P. G. Jessop; *Can. J. Chem.* **2001**, 79, 719-724.
- [53] A. Salvini, P. Frediani, S. Maggini, F. Piacenti; *J. Mol. Cat. A* **2001**, 172, 127-134.
- [54] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1968**.
- [55] E. Stein: *NIST Standard Reference Database 25, „Structures and Properties“*, Version 2.02, January 1994, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA **1994**.
- [56] H. S. Ahn, S. H. Han, S. J. Uhm, W. K. Seok, H. N. Lee, G. A. Korneeva; *J. Mol. Cat. A* **1999**, 144, 295-306.

- [57] (a) C. Roch-Neirey, N. Le Bris, P. Laurent, J-C. Clément, H. des Abbayes; *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 643-645.  
(b) S. Hüp, M. Nieger, D. Gudat, M. Betke-Hornfeck, D. Schramm; *Organometallics* **2001**, *20*, 2679-2685.  
(c) P. Chini, S. Martinengo, G. Garlaschelli; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, *12*, 709-710.  
(d) L. Kollar, B. Floris, P. Pino; *Chimia* **1986**, *40*, 201-202.  
(e) R. Crabtree, H. Felkin; *J. Mol. Cat.* **1979**, *5*, 75-79.  
(f) A. Saus, T. N. Phu, M. J. Mirbach, M. F. Mirbach; *J. Mol. Cat.* **1983**, *18*, 117-125.
- [58] A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y.-H. Tsay; *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 991-1015.
- [59] A. Behr, R. He; *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, C69-C72.
- [60] A. Salzer: „Laboratory Techniques of Organometallic Chemistry“ in W. A. Herrmann, A. Salzer (Hrsg.) „Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**, 8-28.
- [61] „Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte“ der Firma Aldrich, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, **2001**.
- [62] F. García-Sánchez, A. Romero-Martínez, A. Trejo; *J. Chem. Thermodynamics* **1989**, *21*, 823-626.
- [63] P. W. Atkins: „*Physikalische Chemie*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage **1996**, 25.
- [64] P. W. Atkins: „*Physikalische Chemie*“ VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage **1996**, 23-24.
- [65] Datenblatt *PE 81.01*; Wika Alexander Wiegand GmbH, Klingenberg **2002**.

- [66] (a) Y. Ducommun, L. Helm, G. Laurency, A. Merbach; *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *158* (1), 3.  
(b) I. T. Horváth, J. M. Millar; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1339-1351.  
(c) L. Helm, A. E. Merbach; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, *5*, 633-641.  
(d) A. Cusanelli, U. Frey, D. Marek, A. E. Merbach; *Spectroscopy Europe* **1997**, *3*, 22-27.
- [67] T. Zevaco; pers. Mitteilung, **2002**.
- [68] G. M. Sheldrick; *SHELX-97*, Universität Göttingen **1997**.
- [69] L. Zsolnai; *xpma, zortep*, Universität Heidelberg **1997**.
- [70] (a) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, **1991**, 164-165.  
(b) E. Breitmaier, W. Voelter: „*Carbon-13 NMR Spectroscopy*“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 3. Auflage, **1990**, 50-52.
- [71] S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger: „*150 and more Basic NMR Experiments*“, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, **1998**, 120-125.
- [72] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, **1991**, 152-157.
- [73] (a) R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray; *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 14-17.  
(b) R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray; *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 86-88.
- [74] (a) N. Ahmad, J. J. Levinson, S. D. Robinson, M. F. Uttley; *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 59-60.  
(b) N. Ahmad, J. J. Levinson, S. D. Robinson, M. F. Uttley; *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 82-83.  
(c) R. Cramer; *Inorganic Chemistry* **1962**, *1*, 722-723.

- [75] (a) J. Chatt, L. M. Venanzi; *Nature* **1956**, 177, 852.  
(b) J. Chatt, L. M. Venanzi; *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735-4740.  
(c) G. Giordano, R. H. Crabtree; *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 218-220.
- [76] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2334-2337.
- [77] M. Green, T. A. Kuc, S. H. Taylor; *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 14, 2334-2337.
- [78] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, **1991**, 39-41.



## 8 Liste der nummerierten Verbindungen

- 1 Nonanal
- 2 2-Methyloctanal
- 3 2-Ethylheptanal
- 4 2-Propylhexanal
- 5 C<sub>9</sub>- $\delta$ -Lacton: 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid
- 6 Wilkinsons Katalysator RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 7 Rh(cod)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>
- 8 Rh(cod)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> / 3 PPh<sub>3</sub>
- 8a Rh(cod)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>
- 9 Triphenylphosphan
- 10 Tricyclohexylphosphan
- 11 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
- 12 Dicyclohexylphosphinoheptensäurenitril
- 13 2-Diphenylphosphinopyridin
- 14 2-[Bis(diphenylphosphino)methyl]-pyridin
- 15 cis-,cis-1,5-Cyclooctadien
- 16 2,3-Dimethyl-2-buten
- 17 2,3-Dimethyl-1-buten
- 18 2-Methyl-1-buten
- 19 2-Methyl-2-buten
- 20 3-Methyl-1-buten
- 21 2,2,3-Trimethylbutanal
- 22 3,4-Dimethylpentanal
- 23 3-Methylpentanal
- 24 2,2-Dimethylbutanal
- 25 2,3-Dimethylbutanal
- 26 4-Methylpentanal
- 27 3,4-Dimethylpentanol
- 28 C<sub>13</sub>- $\gamma$ -Lacton: 2-Ethyl-2,4,9-undecatrien-4-olid
- 29 Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(acac) / PEt<sub>3</sub>
- 29a Rh(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(acac)
- 30 RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

31  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]_2$

32  $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{Cl}]_2$

33a,b,c Alkohole aus 23, 25 und 26