

Hydroformylierung von Buta-1,3-dien und butadienhaltigen Kohlenwasserstofffraktionen nach dem Zweiphasenverfahren

Bernhard Fell und Peter Hermanns

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

Helmut Bahrman

Oberhausen-Holten, Celanese GmbH, Werk Ruhrchemie

Herrn Professor em. Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. Dr. h. c. Friedrich Asinger in Verehrung gewidmet

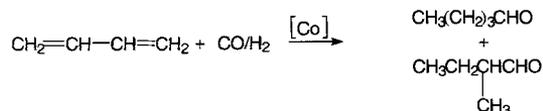
Eingegangen am 7. Januar bzw. 7. Mai 1998

Two-phase Hydroformylation of Buta-1,3-diene and Hydrocarbon Mixtures Containing Buta-1,3-diene

Abstract. The two-phase hydroformylation of buta-1,3-diene with $(\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3]_3)$ the Kuntz catalyst system with excess $\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ gives high yields of C_5 -monoaldehydes. Main product in this mixture is the reactive *trans*- and *cis*-pent-3-enal. In consecutive reactions the pent-3-enal is partially hydrogenated to *n*-pentanal, but also – favoured by the protolytic milieu of the two-phase reaction – aldol condensed to 2-propenylheptadienal. The hydrogenation product of the propenylheptadienal, 2-propylheptanol-1, is a good plasticizer alcohol with a wanted low vapour pres-

sure. Especially promising is the two-phase hydroformylation of the unrefined C_4 -fraction of the naphtha pyrolysis: after a more than 95 per cent conversion of the buta-1,3-diene also more than 80 per cent of the *n*-but-1-ene in the C_4 -fraction is hydroformylated mainly to wanted *n*-pentanal. Less than 5–10% of the *n*-but-2-enes and the isobutene in the C_4 -fraction react under these conditions to oxo-products (2- and 3-methylbutanal). Acetylenic compounds in the C_4 -fraction are converted quantitatively into products.

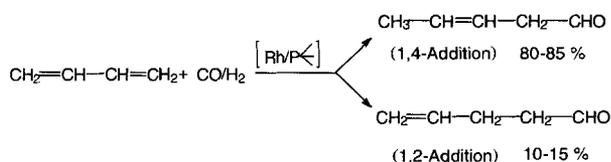
Schon bald nach der Entdeckung der Hydroformylierung [1] und Hydrocarboxylierung [2] von Olefinen zu Aldehyden bzw. Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten wurden auch konjugierte Diene wie Butadien und Isopren in diese wichtigen Carbonylierungsreaktionen eingesetzt [3, 4]. Ziel war die Bildung der entsprechenden Dialdehyde bzw. Dicarbonsäuren und deren Derivate. Die Reaktionen nahmen jedoch nicht den erwarteten Verlauf. So konnten Adkins und Kresk [3] bei der Hydroformylierung von Butadien nur eine Mono-hydroformylierung des Diens zu einem Gemisch von *n*- und *iso*-Valeraldehyd feststellen:



Bei der Hydrocarboxylierung von Butadien erfolgte zuerst eine Dimerisierung des Diens zum 4-Vinylcyclohexen, das dann in unübersichtlicher Reaktion zu Hydrocarboxylierungsprodukten weiterreagierte [4].

Erst 1962 entdeckte Imianitoff, daß Butadien im gewünschten Sinne zu Adipinsäure und isomeren C_6 -Dicarbonsäuren hydrocarboxyliert werden kann, wenn ein Cobaltcarbonyl/Pyridin-Katalysatorsystem verwendet wird [5]. In einem ersten Reaktionsschritt wird dabei mit hoher Selektivität *n*-Pent-3-ensäure gebildet, die anschließend unter etwas verschärften Reaktionsbedingungen zu Adipinsäure und deren Isomere weiter hydrocarboxyliert werden kann.

Die Bishydroformylierung von Butadien und anderen konjugierten Dienen gelang erst 1969 Fell *et al.* [6], durch Verwendung eines Rhodiumcarbonyl/*tert*-Phosphan-Komplexkatalysatorsystems mit einem hohen *tert*-Phosphan-Überschuß ($\text{P}/\text{Rh} > 20$). Mit allen anderen Hydroformylierungskatalysatoren erfolgt bei der Reaktion eines konjugierten Diens zuerst eine Hydrierung zum Monoen. Erst nach vollständigem Umsatz des konjugierten Diens zum Monoen wird letzteres anschließend zum Monoaldehyd hydroformyliert. Mit phosphanreichen Rhodiumcarbonyl-Katalysatorsystemen, die doppelbindungsisomerisierungsfrei arbeiten, erfolgt dagegen im Primärschritt der Butadienhydroformylierung die Bildung der ungesättigten C_5 -Aldehyde *n*-Pent-3-enal und *n*-Pent-4-enal.



Die reaktiven Pentenale reagieren schnell zu Hexandialen aber auch Pentanal und höhermolekularen Aldolkondensationsprodukten weiter. Die gebildeten höhermolekularen Nebenprodukte sind destillativ nicht vom Katalysatorsystem zu trennen, so daß der Katalysatorkreislauf bei der Butadienhydroformylierung ein ungelöstes Problem blieb. Erst das von E. Kuntz [7] gefundene Zweiphasenverfahren der Hydroformylierung eröffnete hier einen eleganten Lösungsweg. Bei dieser Hydroformylierungstechnik, die im Ruhrchemie/Rhone-Poulenc-Verfahren der Propenhydroformylierung bereits eine großtechnische Anwendung gefunden hat, wird als Katalysator die wäßrige Lösung eines Rhodiumcarbonyl/Triphenylphosphantrisulfonat-Komplexes verwendet, die nach der Reaktion problemlos vom organischen Reaktionsprodukt durch Phasenscheidung getrennt werden kann. Der besondere Wert der Kuntz-Technologie ist aber nicht nur in der einfachen Abtrennung und Rezirkulation des Katalysatorsystems begründet. Die Zweiphasentechnik macht auch die Isolierung von Zwischenstufen einer Reaktion möglich, wenn diese sich als wasserunlösliche Verbindungen von der wäßrigen Katalysatorphase abscheiden und so weiteren katalytischen Umsetzungen weitgehend entzogen werden. Im Falle der Butadienhydroformylierung sind reaktive *n*-Pentenale Zwischenstufen der Reaktion, die mittels der Zweiphasentechnik als Hauptprodukte der Butadiencarbonylierung zugänglich sein sollten.

1 Aufgabe

Durch Hydroformylierung von Propen wird *n*-Butyraldehyd im Millionen Tonnen Maßstab erzeugt. Er dient zu Herstellung von 2-Ethylhexanol-1, das mit Phthalsäureanhydrid zum Di-2-ethylhexyl-phthalat (DEHP), dem wichtigsten PVC-Weichmacher, umgesetzt wird. Wegen des merklichen Dampfdrucks von DEHP kommt es bei der PVC-Herstellung und Verarbeitung, bei der Nutzung und schließlich auch der Deponie zu unerwünschten Emissionen [8]. Auch wenn eine toxische Bedenklichkeit bisher nicht nachgewiesen werden konnte [9], liegt es doch nahe, nach Alternativen mit gleich guten anwendungstechnischen aber verbesserten ökologischen Eigenschaften zu suchen. Ein geeigneterer Weichmacheralkohol als das 2-Ethylhexanol-1 kann der aus *n*-Valeraldehyd zugängliche Weichmacheralkohol 2-*n*-Propylheptanol-1 sein. Das hiermit hergestellte 2-*n*-Propylheptyl-*o*-phthalat hat nämlich einen fast zwei Zehnerpotenzen niedriger liegenden Dampfdruck als der klassische Weichmacher DEHP [10]. Ein interessantes Ausgangsmaterial für die Herstellung des *n*-Valeralde-

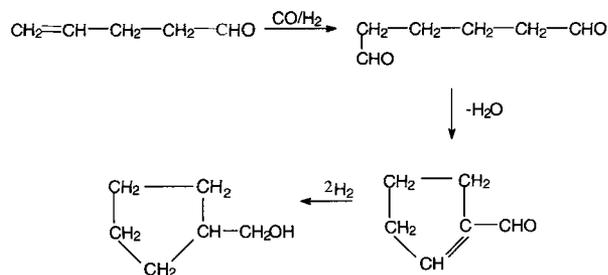
hyd durch die Hydroformylierungsreaktion ist das Buta-1,3-dien, das heute in vermehrtem Maße als preiswerter Chemierohstoff zur Verfügung steht. Die Hydroformylierung des Butadiens unter Einsatz von Rhodiumcarbonyl/*tert*-Phosphan-Komplekxkatalysator-Systemen mit einem hohen Phosphanüberschuß führt im Primärschritt der Reaktion in einer 1,4-Addition von "Hydro-Formyl" zum Pent-3-enal. Die in geringem Umfang daneben ablaufende 1,2-Addition von "Hydro-Formyl" an das Konjugierten führt ebenfalls ganz überwiegend zum geradkettigen *n*-Pent-4-enal.

Die Selektivität für das unverzweigte Produkt ist somit noch höher als die durch Hydroformylierung von *n*-But-1-en erreichbare *n*-Pentanalausbeute. Voraussetzung für eine industrielle Realisation der Butadienroute zum 2-*n*-Propylheptyl-*o*-phthalat ist das Erreichen einer hohen Selektivität für das monohydroformylierte Produkt. Hier schien die Zweiphasen-Hydroformylierung nach dem Ruhrchemie/Rhone-Poulenc-Verfahren [11] mit dem Kuntz-Katalysatorsystem das Verfahren der Wahl zu sein und sollte sowohl mit reinem Buta-1,3-dien wie auch mit der butadienreichen, rohen C₄-Fraktion aus der Leichtbenzinpyrolyse eingehend untersucht werden. Die prinzipielle Möglichkeit der Zweiphasenhydroformylierung von Butadien hatte auch schon Kuntz gezeigt [7].

2 Vorversuche zur Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien

Die ersten Vorversuche zur Hydroformylierung von Buta-1,3-dien nach dem Zweiphasenverfahren mit dem Kuntz-Katalysatorsystem erbrachten nur zum Teil das erwartete Ergebnis. Tab. 1 (S.462) zeigt das Resultat eines typischen Hydroformylierungsversuchs mit Buta-1,3-dien nach dem Zweiphasenverfahren (Vers.1/7) im Vergleich zu den Ergebnissen von Hydroformylierungsversuchen, die mit Rhodiumcarbonyl/Triphenylphosphan als Katalysator in der normalen einphasigen Weise (Vers.1/2–1/6) erhalten wurden. Trotz der für eine Bishydroformylierung eingehaltenen günstigen Reaktionsbedingungen enthielt das Reaktionsprodukt nur 12% Dialdehyde neben rund 50% C₅-Monoaldehyden und fast 40% einer neuen, zunächst unbekanntem Verbindung. Nach der GC-Analyse handelte es sich offensichtlich um ein aus mehreren Isomeren bestehendes Reaktionsprodukt, das jedoch durch katalytische Hydrierung in eine einheitliche Verbindung, und zwar 2-*n*-Propylheptanol-1, überführt wurde. Es hatte also eine Aldolkondensation der C₅-Monoaldehyde zu ungesättigten 2-*n*-Propylheptanalen stattgefunden. Zu einer solchen, unter den relativ milden Bedingungen der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung und in Abwesenheit von Aldolisierungskatalysatoren verlaufenden Al-

dolkondensation ist nur das im Primärschritt der Butadienhydroformylierung als Hauptprodukt gebildete hochreaktive Pent-3-enal befähigt. Die C-H-Acidität dieses Aldehyds wird durch die allylständige olefinische Doppelbindung bedeutend verstärkt, so daß Reaktionen wie die Aldolkondensation sehr stark begünstigt werden. Die hohe Reaktivität des Pent-3-enal ist auch der Grund dafür, daß diese noch wenig beschriebene Verbindung nur umständlich synthetisiert werden kann [12]. Übliche Herstellungswege für Aldehyde versagen [13], so daß die Zweiphasenmethode der Hydroformylierung ein brauchbares präparatives und auch industrielles Herstellungsverfahren für diese reaktive Verbindung zu sein scheint. Ein weiteres charakteristisches Reaktionsprodukt der Zweiphasenhydroformylierung ist Formylcyclopenten bzw. nach Hydrierung Hydroxymethylcyclopentan. Auch hier handelt es sich um ein Aldolkondensationsprodukt, nämlich des Hexan-1,6-dial. 1,4-ständige Formylgruppen in einem Molekül wie dem Hexan-1,6-dial gehen sehr leicht eine intramolekulare Aldolreaktion unter Fünfringbildung ein [14]. Von den beiden gebildeten *n*-Pentalen hat nur das reaktive, endständig ungesättigte 4-Pental ein ausreichend hohes Potential für eine Weiterreaktion im Sinne der Hydroformylierung auch unter den hierfür ungünstigen Bedingungen der Zweiphasenreaktion. Das so mit hoher Selektivität gebildete Hexan-1,6-dial geht dann überwiegend in Formylcyclopenten über. Hexan-1,6-dial selbst läßt sich im Reaktionsprodukt der Zweiphasenhydroformylierung des Buta-1,3-dien meist nur in geringen Mengen nachweisen.



Zu beachten ist allerdings auch das Ergebnis von Vers. 1/6. Hier wurde eine sehr hohe *n*-Pental/*n*-Pentanal-Ausbeute auch bei der "normalen" einphasigen Hydroformylierung von Butadien mit Rhodiumcarbonyl/Triphenylphosphan-Katalysatorsystemen erzielt, und zwar durch Arbeiten bei niedrigem und damit für eine Bishydroformylierung des konjugierten Diens ungünstigem Druck. Das Problem der Abtrennung des Katalysatorkomplexes von den sich immer bildenden höhermolekularen und undestillierbaren Nebenprodukten bleibt hier jedoch ungelöst.

3 Hydroformylierung von Buta-1,3-dien und butadienreichen technischen C₄-Fraktionen

3.1 Einfluß der Reaktionsparameter auf die Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien

Die ersten Versuche zur Hydroformylierung von Butadien mit dem Kuntz-Katalysatorsystem hatten gezeigt, daß mittels der Zweiphasentechnik neben der einfachen quantitativen Abtrennung des Rhodium/*tert*-Phosphan-Katalysatorkomplexes auch die ganz bevorzugte Bildung von unverzweigtem C₅-Aldehydprodukt realisiert werden kann. Darüber hinaus begünstigt das protische Milieu der Zweiphasenreaktion die Aldolkondensation des *n*-C₅-Aldehyds zum ungesättigten 2-Propylheptanal, das dann leicht zum 2-Propylheptanol-1, dem eigentlichen Zielprodukt der Butadienhydroformylierung hydriert werden kann. Als Aldox-Prozeß ist diese Kombination der Hydroformylierung von z.B. Propen und Aldolkondensation des gebildeten Butyraldehyds zum 2-Ethylhexenal schon früher, jedoch ohne technisch realisierbaren Erfolg, versucht worden [15] (Tab. 1).

Im Falle der Zweiphasenhydroformylierung von Butadien sind die Umstände für einen Aldox-Prozeß durch die Bildung des hochreaktiven Pent-3-enals und das protische Milieu natürlich erheblich günstiger. Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen für die Zweiphasenhydroformylierung von Butadien zu *n*-Pentalen und *n*-Pentalal sowie dem Aldolkondensationsprodukt dieser *n*-C₅-Aldehyde (2-Propenylheptadienal und dessen Hydrierprodukte) wurden Versuche unter Variation relevant erscheinender Reaktionsparameter wie z.B. dem pH-Wert der Katalysatorlösung, dem P/Rh-Verhältnis, der Temperatur und dem Druck ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

3.2 Lösungsmiteleinfluß auf die Zweiphasenhydroformylierung von Butadien

Die Aldolkondensation der Aldehyde ist eine Reaktion 2. Ordnung, die durch konzentrationserniedrigende Lösungsmittel ungünstig beeinflusst wird. Bei Verwendung eines Lösungsmittels bei der Butadienhydroformylierung sollte deshalb die Bildung von 2-Propenylheptadienal zurückgedrängt werden. Wie die Werte in der Tab. 3 für eine in Diethylether durchgeführte Butadienhydroformylierung zeigen, ist dies auch tatsächlich der Fall. Gleichzeitig ist in dieser Tabelle auch der Zusammenhang zwischen Umsatz und Produktzusammensetzung mit der Reaktionszeit bei der Butadienhydroformylierung gezeigt. Auch bei Verwendung von Propan als Lösungsmittel trat der die Aldolkondensation zurückdrängende Lösungsmittelleffekt sehr deutlich zu Tage [16]. Das ist von Bedeutung für die weiter unten beschriebene Zweiphasenhydroformylierung einer bu-

Tab. 1 Hydroformylierung von Buta-1,3-dien unter verschiedenen Bedingungen

Vers.Nr.	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6	1/7 ^{d)}
P-Typ (P/Rh-Verh.)	ohne	PPh ₃ (3)			PPh ₃ (40)		Na-TPPTS (60)
Rh-Konz. (mol-%)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04
Temp. (°C)	135	135	100	120	110	110	100
Druck (bar)	200	200	200	200	60	200	200
Reaktionszeit (min)	840	600	300	180	300	300	600
Umsatz (%)	100	>99	99	100	99	99	100
Ausbeute Oxoprod.(%) ^{a)}	60	70	80	84	84	95	77
C ₅ -Monoald.-Anteil ^{b)}	100	78	45	45	93	42	49
<i>n</i> -Pentanal ^{c)}	36	65	97	92	98 ^{e)}	93	94 ^{e)}
2-Methylbutanal ^{c)}	64	35	3	8	2	7	6
C ₆ -Diald.-Anteil ^{b)}	0	22	55	55	7	58	12
Hexan-1,6-dial ^{c)}	–	10	11	7	50	12	18
Formylcyclopenten ^{c)}	–	19	n.b.	n.b.	n.b.	0	52
2-Methylpentandial ^{c)}	–	62	41	48	42	48	20
Isomere C ₆ -Diale ^{c)}	–	9	48	45	8	40	10
Butene ^{a)}	<1	1	<1	<1	<1	<1	<1
Dicköl ^{a)}	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	39 ^{f)}

^{a)} Ausbeute bezogen auf Butadien ^{b)} Mono- bzw. Dialdehydanteil im Oxoprodukt ^{c)} Anteil an der Mono- bzw. Dialdehydfraktion

^{d)} Zweiphasenhydroformylierung: 20 g Butadien und 40 g wäßrige Na-TPPTS-Lösung mit 400 ppm Rh (\cong 0,04 mol-% Rh bez. auf Butadien)

^{e)} Gemisch aus vorwiegend *n*-Pent-3-enal und *n*-Pent-4-enal und *n*-Pentanal ^{f)} nach Hydrierung: 2-Propylheptanol-1

^{g)} Gemisch von *n*-Pentanal und *n*-Pentanal

Tab. 2 Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Vers.Nr.	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	2/6	2/7	2/8	2/9	2/10	2/11
Temp.(°C)	120	120	120	120	120	100	140	120	120	120	120
Druck (bar)	200	200	200	200	200	200	200	40	60	80	120
P/Rh-Verh.	60	60	15	30	40	60	60	60	60	60	60
pH-Wert ^{a)}	7	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Reaktionszeit (Stdn.)	9	8	3	10	7	5	2	8	7	9	5
Umsatz (%)	95	100	100	100	95	90	95	40	90	95	85
Produktmenge (g)	22	n.b.	29	n.b.	n.b.	27	25	12	24	22	25
Produktausbeuten (%)											
<i>n</i> -Pentanal/-enale	51	39	45	51	51	35	34	57	57	55	46
2-Propenylheptadienale	9	25	9	11	14	20	8	8	10	13	17
2-Methylbutanal	3	4	5	6	5	3	3	2	4	3	3
Formylcyclopenten(an)	10	8	7	9	9	5	9	12	10	9	7
C ₆ -Diale	2	2	2	2	2	4	2	1	1	2	1
C ₁₁ /C ₁₅₊ -Produkte	20	20	19	18	16	21	30	15	7	12	15

Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz: 20 g (370 mmol) Buta-1,3-dien, 40 g wäßrige Na-TPPTS-Katalysatorlösung mit 400 ppm Rh (0,04 mol-% bzw. auf Buta-1,3-dien); 12 Stdn. Reaktionszeit ^{a)} Die pH-Werte erniedrigen sich während der Reaktion um etwa eine Einheit.

Tab. 3 Lösungsmittelleffekt und Einfluß der Reaktionszeit auf die Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien

Vers. Nr.	3/1	3/2	3/3	3/4	3/5	3/6
Reaktionszeit (Stdn.)	0,5	1	2	4	5	8
Umsatz (%)	29	48	67	82	83	92
Produktzusammensetzung (%)						
<i>n</i> -Pentanal/-enale	85	83	83	84	71	73
2-Propenylheptadienale	<1	1	1	1	3	4
2-Methylbutanal	<1	1	1	1	1	1
Formylcyclopenten(-an)	5	3	3	2	6	2
C ₆ -Diale	3	4	7	6	4	7
C ₁₁ /C ₁₅₊ -Produkte	0	1	<1	2	6	5

Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz: 20 g (370 mmol) Buta-1,3-dien, 40 g Diethylether als Lösungsmittel, 40 g wäßrige Na-TPPTS-Katalysatorlösung mit 400 ppm Rh (0,04 mol-% bez. auf Buta-1,3-dien; 110 °C, 60 bar, P/Rh = 40, CO/H₂ = 1/1, pH = 5

tadienreichen rohen C₄-Fraktion aus der Naphthapyrolyse zu Ethylen. Auch hier können die Inertstoffe bzw. wenig reaktive Olefine wie Butan, Isobutan, Isobuten

und *cis/trans*-But-2-en als Lösungsmittel für das Butadien und das ebenfalls reagierende *n*-But-1-en fungieren.

Zielprodukte der Butadienhydroformylierung waren das *n*-Pentenale/*n*-Pentanal-Gemisch und deren C₁₀-Aldolisierungsprodukt, 2-(*n*-Propenyl)-heptadienal und dessen Hydrierprodukte. In den voranstehenden Tabellen wurde deshalb nur die Summe von gebildeten *n*-Pentenen und *n*-Pentanal angegeben. In der folgenden Tab. 4 ist die exakte Zusammensetzung der C₅-Aldehydfraktion in Abhängigkeit vom Umsatz bzw. der Reaktionszeit (vgl. auch die Abbildung 1) und vom P/Rh-Verhältnis bei konstanter Reaktionszeit mit aufgenommen worden. Sie zeigt unter anderem auch, daß die Hydrierung des Pent-3-enals zum *n*-Pentanal eine bevorzugte Folgereaktion des reaktiven β, γ -ungesättigten Aldehyds ist.

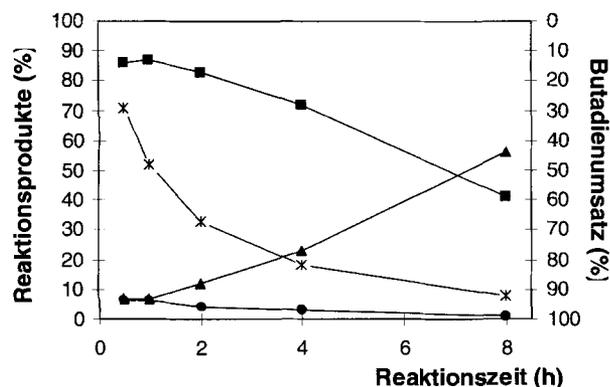


Abb. 1 Zeitlicher Verlauf der Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien mit dem Kuntz-Katalysatorsystem (vgl. Tab. 3) –■– *cis*- und *trans*-Pent-3-enal, –▲– *n*-Pentanal –●– *n*-Pent-4-enal, –x– Buta-1,3-dien

Die Zusammensetzung der C₅-Aldehydfraktion nach 0,5 bis 2 Stdn. zeigt mit einem Anteil von 80–90% Pent-3-enal die bevorzugte 1,4-Addition von "Hydro-Formyl" an das 1,3-Dien an. Das Pent-4-enal, das durch 1,2-Addition von "Hydro-Formyl" an das Butadien gebildet wird, reagiert als besonders hydroformylierungsaktives Olefin mit endständiger Doppelbindung zum Hexan-1,6-dial und dieses wiederum durch intramoleku-

lare Aldolkondensation zum Formylcyclopenten weiter. Das Pent-3-enal wird mit fortschreitender Reaktionszeit bevorzugt zum Pentanal hydriert. Die intermolekulare Aldolkondensation des 3-Pentenal zum 2-Propenylheptadienal läuft wegen der Verdünnung des Reaktionsgemisches durch das verwendete Lösungsmittel nur in einem geringen Maße ab.

Durch Isomerisierung der Doppelbindung wird aus dem Pent-3-enal das thermodynamisch bevorzugte α, β -ungesättigte Aldehydisomer, Pent-2-enal, nur zu maximal 1% gebildet. Dies belegt erneut und sehr eindeutig die isomerisierungsarme Arbeitsweise des Katalysatorsystems Rhodiumcarbonyl plus überschüssiges tertiäres Phosphan [17].

4 Zweiphasenhydroformylierung butadienreicher technischer C₄-Kohlenwasserstofffraktionen

Hauptquelle für Buta-1,3-dien ist heute die C₄-Fraktion aus der Leichtbenzin- oder Gasölpyrolyse zu Ethylen und anderen Grundchemikalien. Die Isolierung des Buta-1,3-diens aus der C₄-Fraktion ist ein aufwendiger und kostenintensiver Prozeß [18]. Günstiger wäre es deshalb, die rohe C₄-Pyrolysefraktion in die Zweiphasenhydroformylierung einzusetzen. "Problem"-Verunreinigungen in der Roh-C₄-Fraktion wie Alkine (Butine, Vinylacetylen) oder Allene (Buta-1,2-dien) stören die Reaktion nicht, sondern werden ebenfalls hydroformyliert [19]. Von den übrigen olefinischen Inhaltsstoffen der C₄-Fraktion besitzt nur das *n*-But-1-en eine dem Buta-1,3-dien vergleichbare Reaktivität. *n*-But-1-en liefert ebenfalls mit hoher Selektivität *n*-Pentanal, also ein gewünschtes Zielprodukt der Butadienhydroformylierung. Die übrigen in der C₄-Fraktion vorliegenden Olefine Isobuten sowie *cis*- und *trans*-But-2-en werden unter den für die Butadienhydroformylierung günstigen Bedingungen nur in untergeordnetem Maße oder überhaupt nicht hydroformyliert. Erst nach drastisch verlängerter Reaktionszeit setzen diese Olefine sich

Tab. 4 Abhängigkeit der Zusammensetzung der C₅-Aldehydfraktion aus der Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien in Diethylether als Lösungsmittel von der Reaktionszeit und dem P/Rh-Verhältnis

Vers.Nr.	4/1	4/2	4/3	4/4	4/5	4/6	4/7	4/8
Reaktionszeit (Stdn.)	0,5	1	2	4	8	4	4	4
P/Rh-Verhältnis	40	40	40	40	40	10	20	40
Umsatz (%)	29	48	67	82	92	56	62	77
Pentanal/-enale-Anteil am Hydroformyl-Prod. (%)	84	83	83	84	73	78	81	79
<i>Pentanal/-enale-Zusammensetzung (%)</i>								
Pent-4-enal	6	6	4	3	1	9	5	3
Pent-3-enal	86	87	83	72	41	64	64	67
Pent-2-enal	1	1	1	1	1	1	1	1
Pentanal	7	7	12	23	56	24	29	28

Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz: 20 g (370 mmol) Buta-1,3-dien, 40 g Diethylether, 40 g wäßrige Na-TPPTS-Katalysatorlösung mit 400 ppm Rh (0,04 mol-% bez. auf Buta-1,3-dien), 110 °C, 60 bar, CO/H₂ = 1/1, pH = 5

Tab. 5 Ergebnisse der Zweiphasenhydroformylierung einer butadienreichen C₄-Fraktion aus der Leichtbenzin-Pyrolyse bei verschiedenen pH-Werten der Katalysatorlösung

Vers.Nr.	5/1	5/2	5/3	5/4
pH-Wert	5	7	9	9 ^{a)}
<i>Umsätze (%)</i>				
Buta-1,3-dien	96	99	98	95
<i>n</i> -But-1-en	61	74	84	76
<i>trans-n</i> -But-2-en	n.b.	0	0	5
<i>cis-n</i> -But-2-en	n.b.	4	5	9
Isobuten	11	12	12	12
Produktmenge (g)	13,4	15,0	15,8	15,1
<i>Produktzusammensetzung (%)</i>				
<i>n</i> -Pentanal/-enale	81	74	68	50
2-Methylbutanal	3	3	4	3
3-Methylbutanal	1	1	1	1
2-Propenyl-heptadienale	2	5	9	19
Formylcyclopenten(-an)	1	3	5	7
C ₆ -Diale	5	4	2	1
C ₁₁ /C ₁₅₊ -Produkte	1	3	2	5

Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz: 20 g C₄-Fraktion, 40 g wäßrige Na-TPPTS-Katalysatorlösung mit 400 ppm Rh; 110 °C, 60 bar, 4 Stdn., P/Rh = 40, CO/H₂ = 1/1^{a)} gepuffert

merklich um. Sie dienen zusammen mit den vorliegenden paraffinischen Verbindungen *n*-Butan und *i*-Butan als Verdünnungsmittel und können Aldolreaktionen zurückdrängen.

Für unsere Versuche zur Zweiphasenhydroformylierung butadienhaltiger technischer Kohlenwasserstoffgemische setzten wir einen aus der Pyrolyse von Leichtbenzin stammenden unbehandelten C₄-Schnitt (Herkunft: Erdölchemie GmbH, Köln-Worringen) mit der folgenden Zusammensetzung ein (Gew.-%): Buta-1,3-dien 45,6, *i*-Buten 24,3, *n*-But-1-en 11,7, *trans-n*-But-

2-en 4,6, *cis-n*-But-2-en 3,7, Buta-1,2-dien 0,2, Butenin, Butine 1,1, *n*-Butan 6,4, *i*-Butan 2,5.

Bei den Versuchen mit der C₄-Fraktion interessierte vor allem auch, in welchem Ausmaß die olefinischen Begleitstoffe des Buta-1,3-diens in den Reaktionsablauf eingreifen. Deshalb wurde nach jedem Versuch das C₄-Restgas zusammen mit dem CO/H₂-Gemisch aufgefangen und gaschromatographisch analysiert. Der *n*-Butan/*i*-Butan-Anteil im C₄-Schnitt diente dabei als innerer Standard für die GC-Analyse. Für die Rhodiumkonzentration und das P/Rh-Verhältnis in der wäßrigen Katalysatorlösung wurden die als günstig erkannten Werte, 400 ppm Rh und P/Rh = 40, gewählt. Den Einfluß des pH-Wertes der Katalysatorlösung auf das Ergebnis zeigen die genannten Kenndaten der Versuche in Tab. 5.

Möglicherweise bedingt durch die Bildung acider Nebenprodukte in sehr geringen Konzentrationen sinkt der eingestellte pH-Wert im Verlauf der Reaktion geringfügig ab. Hält man ihn mittels eines Puffers konstant bei 9, wirkt sich das positiv auf die durch einen höheren pH-Wert begünstigte Aldolkondensation des Pent-3-enal aus, wie der Versuch 5/4 zeigt.

In der folgenden Tab. 6 schließlich sind typische Versuchsergebnisse, die unter Variation von Temperatur, Druck und Reaktionszeit erzielt werden konnten, zusammengefaßt.

5 Diskussion der Versuchsergebnisse

Die erfolgreiche Hydroformylierung von Butadien zu C₅-Monoaldehyden nach dem Zweiphasenverfahren mit dem Kuntz-Katalysatorsystem, Rhodiumcarbonyl/Na-

Tab. 6 Ergebnisse der Zweiphasenhydroformylierung einer butadienreichen C₄-Fraktion aus der Leichtbenzin-Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Reaktionszeiten

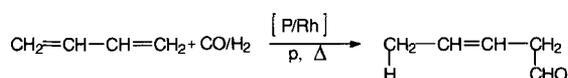
Vers.Nr.	6/1	6/2	6/3	6/4	6/5	6/6	6/7	6/8
Temperatur (°C)	100	110	110	110	120	120	120	130
Druck (bar)	60	60	80	120	60	60	80	60
Reaktionszeit (Stdn.)	6	4	2	1	2	12	12	4
<i>Umsätze (%)</i>								
Buta-1,3-dien	95	96	93	82	96	100	100	98
<i>n</i> -But-1-en	67	84	60	37	73	99	99	94
<i>trans-n</i> -But-2-en	7	0	6	2	0	5	14	n.b.
<i>cis-n</i> -But-2-en	11	5	9	4	1	24	32	n.b.
Isobuten	12	12	11	6	9	25	29	18
Produktmenge (g)	14,9	15,8	12,9	11,3	14,8	16,2	17,7	15,5
<i>Produktzusammensetzung (%)</i>								
<i>n</i> -Pentanal/-enale	67	68	62	62	69	57	56	66
2-Methylbutanal	3	4	3	2	4	5	6	6
3-Methylbutanal	1	1	1	<1	1	6	7	4
2-Propenyl-heptadienale	6	9	8	8	6	10	8	7
Formylcyclopenten(-an)	3	5	2	2	4	7	6	8
C ₆ -Diale	3	2	3	4	2	1	1	1
C ₁₁ /C ₁₅₊ -Produkte	5	2	3	9	3	2	2	1

Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz: 20 g C₄-Fraktion, 40 g wäßrige Na-TPPTS-Katalysatorlösung mit 400 ppm Rh; P/Rh = 40, CO/H₂ = 1/1, pH = 9 (kein Puffer)

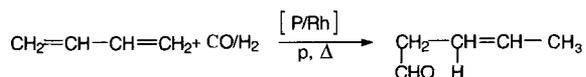
TPPTS, macht die spezifischen Vorteile dieser Verfahrenstechnik deutlich: Die Zweiphasentechnik erlaubt nicht nur die problemlose Abtrennung der Produkte und (nicht-destillierbaren) Nebenprodukte der Butadienhydroformylierung vom Katalysator. Sie erlaubt es auch, die Reaktion nur bis zur Zwischenstufe der reaktiven ungesättigten n -C₅-Aldehyde zu lenken. Diese ungesättigten C₅-Aldehyde (es wird primär mit ca. 90 proz. Selektivität das hochreaktive n -Pent-3-enal gebildet) scheiden sich aus der Katalysatorphase ab und reagieren jetzt nur noch entsprechend ihrer Wasserlöslichkeit in der Katalysatorphase mit stark verminderter Reaktionsgeschwindigkeit zu C₆-Dialdehyden weiter.

Die Produktbildung sowie die Abhängigkeit derselben von den Reaktionsbedingungen lassen den Verlauf der Zweiphasen-Hydroformylierung von Butadien klar erkennen:

Zuerst erfolgt mit einer 85–90 proz. Selektivität die 1,4-Addition eines Wasserstoffatoms und einer Formylgruppe an das Butadien unter Bildung von n -Pent-3-enal



Daneben findet in untergeordnetem Maße auch eine 1,2-Addition von "Hydro/Formyl" an das 1,3-Dien statt, die aber mit hoher Selektivität (>90%) zum n -Pent-4-enal führt:



Nicht zuletzt auch der hohe P-Überschuß im Katalysatorsystem begünstigt die endständige Funktionalisierung des Butadiens, so daß nur geringe, in der Regel unter 5% liegende Mengen des methylverzweigten C₅-Aldehyds gebildet werden [6].

Nur das endständig ungesättigte n -Pent-4-enal besitzt noch eine hohe Hydroformylierungsaktivität und kann auch eine Zweihydroformylierung eingehen. Diese führt erwartungsgemäß in der Hauptsache zum endständig funktionalisierten Hexan-1,6-dial. Das protische Milieu der Zweiphasen-Hydroformylierung begünstigt dann die intramolekulare Aldolkondensation dieses 1,4-ständigen Dialdehyds zum Formylcyclopenten.

Die unverzweigten C₅-Aldehyde Pent-3-enal und n -Pent-4-enal sowie das gesättigte n -Pentanal machen im allgemeinen 60–75% des Butadien-Hydroformylierungsproduktes aus. Die C₆-Produkte, die bei der Reaktion gebildet werden, betragen etwa 8–10% des Gesamtreaktionsproduktes. Das 2-Propenylheptadienal, das durch Aldolkondensation vor allem des n -Pent-3-

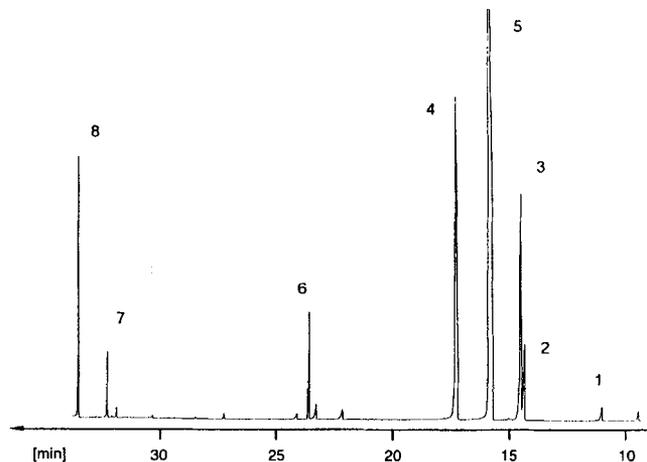


Abb. 2 Gaschromatogramm der C₅-Aldehydauftrennung, 1 2-Methylbutanal, 2 n -Pent-4-enal, 3 n -Pentanal, 4 cis -Pent-3-enal, 5 $trans$ -Pent-3-enal, 6 Formylcyclopentan, 7 2-Methylpent-1,5-dial, 8 Hexan-1,6-dial, (GC-Bedingungen: 60 m Cp-Sil-10-CB-Säule; Temp.-programm 30–250 °C, 20 Min. iso, danach 12 °C/Min; Einlaß 150 °C; Trägergas 1 bar H₂; FI-Detektor; Gerät: Sichromat 1–4 (Siemens); die Zuordnung der Peaks erfolgte anhand von Vergleichssubstanzen)

enal gebildet wird und durch Hydrierung den angestrebten Weichmacheralkohol 2- n -Propylheptanol-1 gibt, kann als das eigentliche Zielprodukt der Butadienhydroformylierung angesehen werden. Versuche, das 2-Propenylheptadienal zum Hauptprodukt der Reaktion zu machen, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Die Ausbeuten an dem C₁₀-Produkt lagen auch im günstigsten Fall nicht über 40%. Der Grund hierfür ist die weitere Aldolkondensation des C₁₀-Aldehyds mit dem n -Pent-3-enal zu höhermolekularen Produkten. Für die Ausbeuteberechnung muß das 2-Propenylheptadienal den n -C₅-Aldehyden zugerechnet werden, wenn man das Potential der Butadienhydroformylierung für die Synthese des Weichmacheralkohols 2-Propylheptanol richtig abschätzen will.

In Westeuropa und Japan fällt Butadien praktisch ausschließlich als Nebenprodukt der Ethylen/Propylen-Erzeugung durch Leichtbenzin- oder Gasölpyrolyse nach dem Steamcrackerverfahren an. In einem aufwendigen Extraktionsprozeß wird das Butadien aus dem rohen C₄-Vielstoffgemisch in reiner Form isoliert [18]. Für die Zweiphasen-Hydroformylierung des Butadiens kann hierauf verzichtet und direkt der rohe C₄-Schnitt in die Reaktion eingesetzt werden. Von weiterem Vorteil ist dabei, daß das n -But-1-en im C₄-Schnitt ebenfalls hydroformyliert wird und dabei mit hoher Selektivität gewünschtes n -Pentanal liefert. Die Problemverunreinigungen im Pyrolyse-C₄-Schnitt, Alkine und Allene, stören nicht, sondern reagieren, wie wir früher zeigen konnten [19], ebenfalls im Sinne der Hydroformylierung und können im Restolefin nach der Reaktion nicht

mehr nachgewiesen werden. Isobuten und die beiden *n*-But-2-ene werden erst bei schärferen Reaktionsbedingungen und vor allem längeren Reaktionszeiten, als für Butadien und *n*-But-1-en notwendig sind, zu 3-Methylbutanal bzw. 2-Methylbutanal umgesetzt. Das für die Methyl-*tert*-butylether-Herstellung wichtige Isobuten steht also im Restolefin der C₄-Schnitt-Hydroformylierung nur geringfügig vermindert weiter zur Verfügung.

Als Alternative zu der Butadienroute zu C₅-Aldehyden und damit 2-Propylheptanol könnte eine Selektivhydrierung des Butadien im C₄-Schnitt zu *n*-Butenen durchgeführt und der *n*-But-1-en-Anteil in dem Hydrierprodukt anschließend möglichst selektiv zu *n*-Pentanal hydroformyliert werden. Bei der Halbhydrierung des Butadiens werden aber neben *n*-But-1-en auch *cis*- und *trans*-*n*-But-2-en gebildet, die bei der Rhodiumcarbonyl/*tert*-Phosphan-katalysierten Hydroformylierung nur 2-Methylbutanal liefern [17].

Die Zweiphasen-Hydroformylierung von Buta-1,3-dien oder besser noch des butadienhaltigen rohen C₄-Schnitts aus der Leichtbenzin- oder Gasölpyrolyse scheint deshalb das Verfahren der Wahl für die Herstellung des Weichmacheralkohols 2-Propylheptanol-1 zu sein.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) der Hydroformylierung von Buta-1,3-dien

In einem 160 ml V4A-Edelstahlautoklaven mit druckfestem Dosiergefäß, Druckaufnehmer, Berstscheibe, Thermolement und einem magnetgekuppelten Propellerrührer (Eigenanfertigung der Werkstätte des Instituts für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen) wurden in Argon-Schutzgasatmosphäre wechselnde Mengen einer wäßrigen Katalysatorlösung, welche Rhodium (in Form einer wäßrigen Rhodium (III)-sulfatlösung) sowie Tri-(natrium-*m*-sulfonatophenyl)phosphan enthielt, vorgelegt. Der pH-Wert der wäßrigen Katalysatorlösung wurde durch Zugabe von Na₂CO₃ bzw. H₂SO₄ eingestellt. Für die Versuchsreihen 3/1 bis 3/6 sowie 4/1 bis 4/8 wurden definierte Mengen abs. Diethylethers als Lösungsmittel hinzugefügt.

Aus einer Druckgasflasche wurde anschließend Buta-1,3-dien bzw. C₄-Fraktion in eine mit zwei Ventilen versehene und evakuierte Metallwendel (V₂A-Kapillarrohr 6 mm Außen-Ø, 4 mm Innen-Ø) einkondensiert und gewogen. Als innerer Standard für die GC-Analyse wurde im Falle von Buta-1,3-dien als Olefinsubstrat zusätzlich noch Propan einkondensiert und abgewogen. Die Metallwendel wurde auf das Dosiergefäß geschraubt und die Katalysatorlösung nach Spülen des Autoklaven mit Synthesegas (CO/H₂ = 1/1) 90 Minuten lang bei 110 °C und 100 bar präformiert. Nach der Präformierzeit wurde der Synthesegasdruck vermindert und das in der Metallwendel befindliche Flüssiggas mittels Synthesegasüberdruck in den Reaktionsraum überführt. Gleichzeitig wurde auf diese Weise der gewünschte Reaktionsdruck im Autoklaven eingestellt. Mittels eines Druckkonstanthalters wurde

der Reaktionsdruck über die gesamte Reaktionsdauer beibehalten. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt, die Gasphase zwecks Umsatzbestimmung in einen Plastikbeutel entspannt, die wäßrige Katalysatorphase nach Abtrennung des organischen Reaktionsproduktes noch dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und anschließend gaschromatographisch analysiert.

Beispiel 1: Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien ohne Zusatz von Lösungsmittel (Versuchs-Nr. 2/6)

In einem 160 ml V4A-Autoklav gemäß vorstehender AAV wurden vorgelegt: 40 g einer wäßrigen Katalysatorlösung, welche 16,4 mg Rhodium (410 ppm, 0,04 mol-% bezogen auf eingesetztes Buta-1,3-dien) sowie 3,77 g NaTPPTS (P/Rh = 40/1) enthielt. Durch Zugabe von Na₂CO₃ wurde in der Katalysatorlösung ein pH-Wert von 9 eingestellt. In die evakuierte Metallwendel wurden 20 g (0,37 mol) Buta-1,3-dien einkondensiert. Nach einer Präformierzeit von 90 Minuten (T = 110 °C, p = 100 bar) wurde das in der Metallwendel befindliche Buta-1,3-dien mittels Synthesegasüberdruck in den Reaktionsraum überführt. Für eine Reaktionsdauer von 12 h wurde eine Temperatur von 120 °C und ein Synthesegasdruck von 200 bar eingestellt.

Beispiel 2: Zweiphasenhydroformylierung von Buta-1,3-dien unter Zusatz von Diethylether als Lösungsmittel (Vers.-Nr. 4/4)

In einem 160 ml V4A-Autoklaven gemäß vorstehender AAV wurden 40 g einer wäßrigen Katalysatorlösung, welche 16,4 mg Rhodium (entsprechend 410 ppm, 0,04 mol-% bezogen auf eingesetztes Buta-1,3-dien) sowie 3,77 g NaTPPTS (P/Rh = 40/1) enthielt, vorgelegt. Durch Zugabe von Na₂CO₃ wurde in der Katalysatorlösung ein pH-Wert von 5 eingestellt. Zudem wurden 40 g Diethylether als Lösungsmittel zugesetzt. In die evakuierte Metallwendel wurden 20 g (0,37 mol) Buta-1,3-dien sowie 3,40 g (0,08 mol) Propan als innerer Standard für die GC-Analyse einkondensiert. Nach einer Präformierzeit von 90 Minuten (T = 110 °C, p = 100 bar) wurde das in der Metallwendel befindliche Flüssiggasgemisch mittels Synthesegasüberdruck in den Autoklaven überführt. Für eine Reaktionsdauer von 4 Stunden wurde eine Temperatur von 100 °C und ein Synthesegasdruck von 60 bar aufrecht erhalten.

Beispiel 3: Zweiphasenhydroformylierung einer butadienreichen technischen C₄-Kohlenwasserstofffraktion (Versuch 5/3)

In einem 160 ml V4A-Autoklaven gemäß vorstehender AAV wurden 40 g einer wäßrigen Katalysatorlösung, welche 16,4 mg Rhodium (entsprechend 410 ppm) sowie 3,77 g NaTPPTS (P/Rh = 40/1) enthielt, vorgelegt. Durch Zugabe von Na₂CO₃ wurde in der Katalysatorlösung ein pH-Wert von 9 eingestellt. In die evakuierte Metallwendel wurden 20 g einer C₄-Fraktion aus der Leichtbenzinpyrolyse einkondensiert. Über einen Zeitraum von 90 Minuten wurde bei einer Temperatur von 110 °C und einem Druck von 100 bar präformiert. Anschließend wurde das in der Metallwendel befindliche Flüssiggasgemisch mittels Synthesegasüberdruck in den Reakti-

onsraum überführt. Für eine Reaktionsdauer von 4 Stunden wurde eine Temperatur von 110 °C sowie ein Synthesegasdruck von 60 bar aufrecht erhalten.

Literatur

- [1] O. Roelen, DRP 849 548 (1938) Chem. Zentr. **1953**, 927; vgl. z.B. B. Cornils, W. A. Hermann, M. Rasch, Angew. Chem. **1994**, *106*, 2219
- [2] W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenmonoxyds, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949; vgl. auch W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **1953**, 582, 1
- [3] G. M. Whitman, U. S. Pat. 2.462.448 (1946); Chem. Abstr. **1949**, *43*, 4287; H. Adkins J. L. R. Williams, J. Org. Chem. **1952**, *17*, 980
- [4] W. Reppe, H. Kröper, Liebigs Ann. Chem. **1953**, 582, 60
- [5] N. S. Imyanitov, Dissertation Leningrad 1962; N. S. Imyanitov, B. E. Kuvaev, D. M. Rudkovskii, J. Appl. Chem. USSR **1965**, *38*, 2558; Chem. Abstr. **1966**, *64*, 6484
- [6] B. Fell, W. Rupilius, Tetrahedron Lett. **1969**, 2721; B. Fell, W. Boll, Chemiker-Ztg. **1975**, *99*, 452; B. Fell, W. Boll, J. Hagen, ebenda **1975**, *99*, 485; B. Fell, J. Hagen W. Rupilius, ebenda **1976**, *100*, 308; B. Fell, H. Bahrmann, J. Molecular Catalysis **1977**, *2*, 211; vgl. auch: E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (Union Carbide Corp.) U. S. Pat. 4.769.498 (1988), Chem. Abstr. **1987**, *107*, 25126; J. M. Maher, J. E. Babin, E. Billig, D. R. Bryant, T. W. Leung (Union Carbide Corp.) U. S. Pat. 5.288.918; Chem. Abstr. **1994**, *121*, 56996; hier wird über die Butadienhydroformylierung mit Rhodium-Polyphosphit-Katalysatorsystemen berichtet
- [7] E. G. Kuntz (Rhône-Poulenc Ind.), Fr. Pat. 2.314.910 (1975); id. Chem. Tech. **1987**, *17*, 570, Chem. Abstr. **1977**, *87*, 101944
- [8] Anonym, Sci. Toxicol Environ. **1987**, *66*, 1
- [9] Anonym, ECN Chemscope, Juli **1996**, S. 4, 9, 11, 14
- [10] R. Gächter, H. Müller (Herausg.), Taschenbuch der Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag München Wien 1979, S. 493 f.
- [11] E. Wiebus, B. Cornils, Chem. Ing. Techn. **1994**, *66*, 916
- [12] M. Winter, Helv. Chim. Acta **1963**, *46*, 1792
- [13] Eigene unveröffentlichte Untersuchungen; vgl. auch: T. Horiuchi, T. Ohta, K. Nozaki, H. Takaya, Chem. Commun. **1996**, 155; S. Bertozzi, N. Campigli, G. Vitulli, R. Lazzaroni, P. Salvadori, J. Organomet. Chem. **1995**, 487, 41
- [14] J. English jr., G. W. Barber, J. Am. Chem. Soc. **1949**, *71*, 3310
- [15] vgl. z.B. N. L. Cull, C. L. Aldridge, U. S. Pat. 2.862.979 (1958) Chem. Zentralbl. **1961**, 2439
- [16] P. Hermanns, Dissertation Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen 1995, Shaker Verlag Aachen 1995, ISBN 3-8265-0785-1
- [17] B. Fell, W. Rupilius, F. Asinger, Tetrahedron Lett. **1968**, 3261
- [18] vgl. z.B. R. L. Miller jr., Chem. Eng. **1972**, *79*(2), 52; F. Asinger, Die petrochemische Industrie, Akademie-Verlag Berlin 1971, S. 385
- [19] B. Fell, M. Beutler, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem/Brennst-Chem **1976**, *29*, 149

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. B. Fell

Institut für Technische Chemie und Petrochemie

der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Templergraben 55

D-52056 Aachen