

Hydroformylierung homologer ω -Alkencarbonsäureester mit wasserlöslichen Rhodiumcarbonyl/tert. Phosphan-Komplekxkatalysatorsystemen

Bernhard Fell *, Christian Schobben, Georgios Papadogianakis

Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-52056 Aachen, Germany

Received 13 September 1994; accepted 13 March 1995

Abstract

Homologous ω -alkene carboxylic acid methyl esters have been hydroformylated using the water-soluble rhodiumcarbonyl/triphenylphosphine-*m*-trisulfonic acid sodium salt-catalyst in an aqueous-organic two-phase system. The homologous ω -alkene carboxylic acid esters possess a water solubility which allows hydroformylation reactions in the two-phase system up to ω -decene carboxylic acid methyl ester. Higher ω -alkene carboxylic acid esters which are water insoluble starting materials have been hydroformylated by addition of tensids in a micellar system. Cationic tensids are the best system for this hydroformylation. The cationic tensids have two effects. Firstly they cause the higher olefines to become soluble in aqueous media. Secondly, due to their positive charge, the concentration of the negatively charged rhodium complex ions is increased in the micelles.

Zusammenfassung

Homologe ω -Alkencarbonsäuremethylester wurden mit dem wasserlöslichen Rhodiumcarbonyl/Natrium-Triphenylphosphantrisulfonat-Katalysator im wäßrigorganischen Zweiphasen-System hydroformyliert. Dabei zeigte sich, daß die ω -Alkencarbonsäureesterhomologen bis zum ω -Decensäuremethylester eine ausreichende Wasserlöslichkeit für die Zweiphasen-Hydroformylierung besitzen. Bei den höhermolekularen Homologen muß durch Zusatz von Tensiden zur wäßrigen Katalysatorlösung für eine mizellare Solubilisation der wasserunlöslichen Substrate gesorgt werden. Für diese mizellare Zweiphasen-Hydroformylierung sind Kationenside optimal geeignet, da Kationensid-Mizellen nicht nur das wasserlösliche Olefin solubilisieren, sondern über ihre positive Ladung für eine Anreicherung der negativ geladenen Rhodiumkomplex-Ionen sorgen und damit deren Anreicherung in der mizellaren Umgebung bewirken.

Keywords: Hydroformylation; Micellar catalysis; Water soluble complexes; Rhodium; Unsaturated carboxylic acid esters

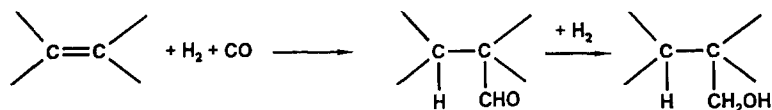
1. Einleitung und Aufgabe

Die Hydroformylierung ist das industriell bedeutsamste Verfahren zur Herstellung von

Aldehyden und primären Alkoholen (Schema 1) [1].

Insbesondere die Umsetzung von Propylen zu *n*- und *i*-Butyraldehyd hat eine große technische Bedeutung. Mittelmolekulare Olefine können zu Weichmacheralkoholen, die höhermolekularen C_{10} - C_{14} -*n*-Olefine zu synthetischen Fettalkoholen

* Corresponding author.



Schema 1.

Tabelle 1

Zweiphasen-Hydroformylierung^a homologer ω -Alkencarbonsäureester mit dem Rhodiumcarbonyl/NaTPPTS-Katalysator-System

Versuch Nr.	Einsatz-Olefin	Rk.-Zeit (Std.)	Umsatz (Std.)	n/i-Verh. (%)	Isomere n-Alken-carbonsäureester (%)	n-Formyl-Produkt (%)	i-Formyl-Produkt (%)
1/1	13-Tetradecen-SME	27	22	85/15	/	19	3
1/2	10-Undecen-SME	21	99	91/9	1	89	9
1/3	9-Decen-SME	13	92	93/7	/	85	7
1/4	5-Hexen-SME	3	86	86/14	2	71	12
1/5	4-Penten-SME	4	82	82/18	10	58	13

^a Konstante Reaktionsbedingungen: P/Rh-Verhältnis = 60, CO/H₂ = 1/1, Reaktionstemperatur 120°C, Kaldruck 100 bar, Ansatz: 10.0 g Einsatz-Olefin, 18.8 mg (0.025 mmol) Rh₄(CO)₁₂, Rh-Konzentration in der Lösung 500 ppm. Kontaktlösung (20 g)/Olefin (10 g) = 2/1, Eingestellter pH-Wert der Katalysatorlösung: 7.0.

(‘Oxo-alkohole’) hydroformyliert werden. Seit ihrer Entdeckung 1938 durch Otto Roelen wurde diese homogen katalysierte Reaktion ständig weiterentwickelt, z.B. der zuerst verwendete Kobalt-carbonylkatalysator durch erheblich aktivere oder selektivere Rhodiumcarbonyl/tert. Phosphan-Komplekxkatalysatorsysteme ersetzt [2–14]. Für die wichtige verlustfreie Abtrennung und Recycling des wertvollen Rhodiumkatalysatorsystems bietet sich im Falle höhermolekularer nicht mehr destillierbarer Reaktionsprodukte eine Heterogenisierung des Homogenkatalysators der Hydroformylierung als Problemlösung an.

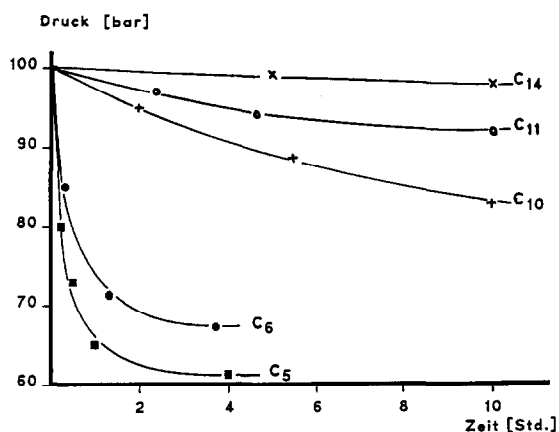


Fig. 1. Reaktionsgeschwindigkeit der Zweiphasen-Hydroformylierung homologer ω -Alkencarbonsäureester dargestellt durch das Druck-Zeit-Diagramm der Umsetzung.

Ein sehr elegantes Heterogenisierungsverfahren besteht in der Überführung des Hydroformylierungskatalysators in ein ausschließlich wasserlösliches System [15] so daß die Reaktion jetzt zweiphasig in einem wäßrig-organischen Medium durchgeführt werden kann, wie dies auch schon im Rhône-Poulenc-Ruhrchemie-Verfahren der Propenhydroformylierung unter Einsatz eines Rhodiumcarbonyl/Triphenylphosphan-natrium-trisulfonat-Katalysatorsystems (Rhodiumcarbonyl/Na-TPPTS) großtechnisch ausgeführt wird [16].

Dieses Verfahren ist ohne weiteres jedoch nur auf niedermolekulare Olefine wie Propen oder die Butene anwendbar, die noch eine ausreichende Löslichkeit in Wasser besitzen. Die Hydroformylierung mittel- und höhermolekularer Olefine vom Hexen aufwärts ist nach diesem Verfahren nur möglich, wenn mit Tensiden für eine mizellare Solubilisation dieser völlig wasserunlöslichen Substrate in der wäßrigen Katalysatorphase gesorgt wird [17–19].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Ergebnisse von Versuchen, homologe ω -ungesättigte Carbonsäuremethylester im zweiphasigen, wäßrig/organischen System nach dem Prinzip des Rhône-Poulenc-Ruhrchemie-Verfahrens zu hydroformylieren. Durch die metathetis-

Tabelle 2

Temperatur- und Druckabhängigkeit der Rhodiumkatalysierten Zweiphasen-Hydroformylierung^a von 10-Undecensäuremethylester

Versuch Nr.	Temperatur (°C)	Druck (bar)	Rk.-Zeit (Std.)	Umsatz (%)	n/i-Verh.	Undecensäuremethylester (%)	Isomere n-Undecensäureester (%)	10-Formylundecensäureester (%)	11-Formylundecensäureester (%)
2/1	100	10	32	84	98/2	4	5	1	74
2/2	100	30	30	99	97/3	1	1	3	94
2/3	100	100	21	99	91/9	1	1	4	89
2/4	120	100	21	99	91/9	1	1	9	89
2/5	140	100	13	87	71/29	14	6	19	48

^a Konstante Reaktionsbedingungen: P/Rh-Verhältnis = 60, CO/H₂ = 1/1, Ansatz: 10.0 g (0.05 mol) 10-Undecensäuremethylester, 18.8 mg (0.025 mmol) Rh₄(CO)₁₂, Rh-Konzentration in der Lösung 500 ppm. Kontaktlösung (20 g)/Olefin (10 g) = 2/1, eingestellter pH-Wert der Katalysatorlösung: 7.0; Versuche 2/1 bis 2/5: Farbe der organischen Phase: farblos, Farbe der wäßrigen Phase: rotbraun bis tief dunkelbraun.

che Ethenolyse ungesättigter Fettsäuremethylester sind ω -ungesättigte Fettsäureester leicht zugänglich geworden und stellen ein interessantes Ausgangsmaterial für eine chemische Weiterverwertung z.B. durch Carbonylierungsreaktionen dar [20].

2. Ergebnisse

2.1. Zweiphasen-Hydroformylierung homologer n-C₅-C₁₄- ω -Alkencarbonsäuremethylester mit dem Rhodiumcarbonyl/Na-TPPTS-Komplektskatalysatorsystem

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (120°C, 100 bar) wurden die homologen ω -ungesättigten Carbonsäureester 4-Penten-, 5-Hexen-, 9-Decen-, 10-Undecen- und 13-Tetradecensäuremethylester in die zweiphasige Hydroformylierung mit dem Rh/Na-TPPTS-Katalysatorsystem eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In der Fig. 1 sind die relativen Reaktivitäten der homologen Alkencarbonsäureester anhand der zeitlichen Druckabnahme d.h. des Gasverbrauchs im Autoklaven augenfällig gegenübergestellt. Man erkennt, daß die mittelmolekularen Alkencarbonsäureester bis zum ω -Decensäuremethylester bei der tensidfreien Zweiphasen-Hydroformylierung mit dem Rh/Na-TPPTS-System eine ausreichend hohe Reaktivität besitzen. Erst vom ω -Undecensäure-

methylester an reicht die hydrophilisierende Wirkung der Estergruppe nicht mehr aus, dem Molekül eine für die Reaktion in der wäßrigen Katalysatorphase ausreichende Wasserlöslichkeit zu geben.

Zwischen den nieder- und höhermolekularen n-Alkencarbonsäureestern nimmt der ω -Undecensäuremethylester eine Mittelstellung ein. ω -Undecensäuremethylester ist durch thermische Spaltung von Ricinolsäuremethylester leicht zugänglich und ein interessantes Ausgangsmaterial für weitere Synthesen. Am Beispiel dieses ω -ungesättigten Esters wurden deshalb weitere Hydroformylierungsversuche unter Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur ausgeübt, um zu einer Optimierung der Zweiphasen-Hydroformylierung ohne Tensidzusatz zu kommen. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Das günstigste Resultat wurde bei einer Reaktionstemperatur von 120°C und 100 bar CO/H₂-Druck erzielt. Nach einer Reaktionszeit von rund 20 Stunden war ein vollständiger Umsatz mit einer Selektivität von 97% für das Hydroformylierungsprodukt und von 91% für das lineare endständig funktionalisierte Aldehydisomer erreicht: Bei niedrigen Reaktionsdrücken - 10 bis 30 bar - erreicht die Regioselektivität für den unverzweigten Aldehyd besonders hohe Werte: 97-98%.

Eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit von 20 Stunden, die bei höhermolekularen ω -Alkencarbonsäureestern als dem C₁₁-Säureme-

Tabelle 3
Mizellare rhodiumkatalysierte Zweiphasen-Hydroformylierung^a von 10-Undecensäuremethylester

Versuch Nr.	Tensid	Tensid-konz. (mol/l), (cmc) ^b (mol/l)	Rk.-Zeit (Std.)	Umsatz (%)	n/i-Verh.	11-Formyl-undecan-säureester (%)	10-Formyl-undecan-säureester (%)	Undecan-säureester (%)	Isomere Undecylen-säureester (%)
3/1	Vergleichsversuch ohne Tensid	/	21	99	91/9	89	9	1	1
<i>Aniontenside:</i>									
3/2	Na-1-Heptan- sulfonat-H ₂ O	0.4,(2.2 · 10 ⁻¹)	10	95	93/7	80	6	2	7
3/3	Na-1-Octan- sulfonat-H ₂ O	0.4,(9.5 · 10 ⁻²)	11	100	91/9	82	8	3	7
3/4	Na-1-Nonan- sulfonat-H ₂ O	0.1,(6.0 · 10 ⁻²)	12	100	86/14	80	13	4	4
3/5	Na-1-Decan- sulfonat-H ₂ O	0.1,(3.3 · 10 ⁻²)	7	100	87/13	80	12	2	6
<i>Kationtenside:</i>									
3/6	Dodecyl-trimethyl-ammoniumbromid	0.1,(10.2 · 10 ⁻³)	6	100	76/24	76	24	/	/
3/7	Tetradecyl-trimethyl-ammoniumbromid	0.1,(4.5 · 10 ⁻³)	3	100	77/23	75	22	3	/
3/8	Hexadecyl-trimethyl-ammoniumbromid	0.1,(1.2 · 10 ⁻³)	3	100	76/24	76	24	/	/
3/9	Octadecyltrimethyl-ammoniumbromid	0.1,(0.3 · 10 ⁻³)	2	100	75/25	75	25	/	/
3/10	Tetrapentyl-ammoniumchlorid	0.1,(1.0 · 10 ⁻²)	4	100	69/31	69	31	/	/
3/11	Tetrahexyl- ammoniumchlorid	0.1,(3.0 · 10 ⁻²)	4	100	72/28	72	28	/	/
3/12	Tetradecyl- ammoniumchlorid	0.1,(1.0 · 10 ⁻²)	15	97	78/22	73	21	3	1
<i>Niotenside:</i>									
3/13	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkohol-ethoxylat-2EO	0.1,(/)	7	83	91/9	7	1	7	/
3/14	C ₁₂ /C ₁₄ -Fettalkohol-ethoxylat-4EO	0.1,(/)	8	98	93/7	90	7	1	1
3/15	Isooctyl-phenol-polyglykolether-16EO	0.1,(/)	10	98	91/9	88	9	/	/
<i>Amphotenside:</i>									
3/16	3-(<i>N,N</i> -Dimethyl-dodecylammonio)ps.	0.1,(1.3 · 10 ⁻²)	2	98	77/23	74	22	2	/
3/17	3-(<i>N,N</i> -Dimethyl-tetradecylammonio)ps.	0.1,(3.4 · 10 ⁻⁵)	2	99	78/22	76	21	1	1
3/18	3-(<i>N,N</i> -Dimethyl-hexadecylammonio)ps.	0.1,(4.6 · 10 ⁻⁶)	2	100	76/24	74	24	2	/
3/19	3-(<i>N,N</i> -Dimethyl-octadecylammonio)ps.	0.1,(6.3 · 10 ⁻⁷)	10	73	77/23	51	15	1	6
3/20	<i>N,N</i> -Dimethyl- octylamino- <i>N</i> -oxid	0.1,(3.3 · 10 ⁻⁷)	14	97	87/13	76	11	3	8
3/21	<i>N,N</i> -Dimethyl- decylamino- <i>N</i> -oxid	0.1,(9.3 · 10 ⁻⁷)	8	98	83/17	75	15	3	5

^a Konstante Reaktionsbedingungen: 120°C; 100 bar (kalt); P/Rh = 60; CO/H₂ = 1/1. Ansatz: 10.0 g (50 mmol) Ester; 18.8 mg (0.025 mmol) Rh₄(CO)₁₂; 3.41 g (6 mmol) Na-TPPTS. Katalysatorphase: 20 g H₂O; 500 ppm Rh; 17% an Na-TPPTS; pH = 7 (mit NaHCO₃ eingestellt). EO: Ethylenoxid-Einheiten. ps.: Propansulfonat.

^b Die cmc-Werte wurden mittels der Ringmethode bei 60°C bestimmt [21].

thylester natürlich noch höher ist, war nur durch den Einsatz von Tensiden d.h. unter mizellarer

Solubilisation des zu hydroformylierenden Substrates in der wässrigen Katalysatorphase möglich.

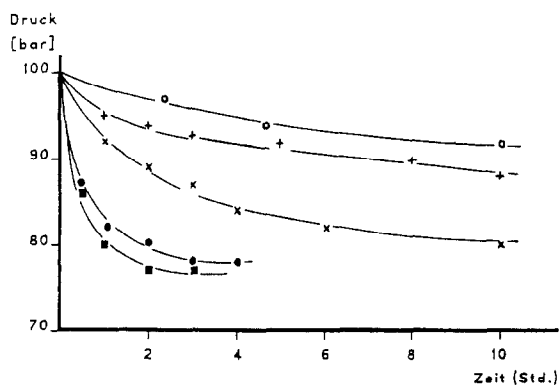


Fig. 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit der mizellaren Zweiphasen-Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester in Abhängigkeit vom Tensidtyp dargestellt durch das Druck-Zeit-Diagramm der Umsetzung. ○ ohne Tensid. + Niotensid: C_{12}/C_{14} -Fettalkoholethoxylat-4EO. × Anionensid: Na-1-Decansulfonat. H_2O . ● Amphotensid: 3-(*N,N*-Dimethyldodecylammonio)propansulfonat. ■ Kationensid: Tetradecyl-trimethylammoniumbromid.

2.2. Mizellare Zweiphasen-Hydroformylierung von ω -Undecensäuremethylester mit dem Rhodiumcarbonyl/Na-TPPTS/Tensid-Katalysator-System

Aufgrund der praktisch vollständigen Unlöslichkeit der höhermolekularen ω -Alkencarbonsäureester ($> C_{11}$) in der wässrigen Katalysatorphase versagt bei diesen Verbindungen die normale Zweiphasentechnik der Hydroformylierung.

Grenzflächenaktive Verbindungen, Tenside, aggregieren in wässriger Lösung bei höherer Konzentration zu Mizellen, durch die hydrophobe Substrate, wie auch die höhermolekularen ω -Alkencarbonsäureester, im Wasser solubilisiert werden können, so daß sie nun der Hydroformylierung in der wässrigen Katalysatorphase zugänglich sind. Die Mizellbildung eines Tensids tritt oberhalb einer für jedes Tensid charakteristischen (temperaturabhängigen) Konzentration, der kritischen Mizellbildungskonzentration, cmc, ein. Diese Tensid-Mizellbildungskonzentration muß natürlich in der Katalysatorlösung eingehalten werden, wenn es zu einer Substratsolubilisation kommen soll [18].

Am Beispiel der mizellaren Zweiphasen-Hydroformylierung von ω -Undecensäuremethylester wurde die unterschiedliche Wirksamkeit der verschiedenen Tenside bzw. Tensidtypen unter-

sucht. In allen Versuchen betrug das Verhältnis wässriger zu organischer Phase 2/1, das CO/H_2 -Verhältnis 1/1, der Druck 100 bar (kalt) und die Temperatur $120^\circ C$. Die Rh-Konzentration war 0.2 Mol-% bezogen auf den Ester d.h. 500 ppm in der Lösung, die Tensidkonzentration lag jeweils oberhalb der cmc (vgl. Tabelle); das P/Rh-Verhältnis war 60. Die Menge an eingesetztem 10-Undecensäuremethylester blieb mit 10 g bei jedem Versuch ebenfalls unverändert. Der pH der wässrigen Katalysator-Phase wurde mit Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) auf 7 eingestellt, da die Formylprodukte im Alkalischen eine Aldolkondensation eingehen können.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Fig. 2 zeigt anhand der Geschwindigkeit des Gasverbrauchs sehr anschaulich den außerordentlich günstigen Effekt, den vor allem die Kationenside bei der mizellaren Zweiphasen-Hydroformylierung des ω -Undecensäuremethylesters haben.

3. Diskussion

Die Zweiphasen-Hydroformylierung mit einer wässrigen Rhodiumcarbonyl/Na-TPPTS-Katalysatorlösung, wie sie großtechnisch im Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren zur Butyraldehydsynthese genutzt wird, gelingt in befriedigender Weise nur bei den niedermolekularen Olefinen. Hier liegt noch eine geringe aber ausreichende Wasserlöslichkeit des Olefins vor. Bereits die Hexene sind der Zweiphasen-Hydroformylierung nicht mehr in dem gewünschten Maße zugänglich [19]. Führt man eine hydrophilisierend wirkende Funktion wie die Carbonsäuremethylgruppe in das Olefin ein, wird die Anwendungsbreite dieser Hydroformylierungstechnik bedeutend erweitert. Die in der Tabelle 1 zusammengefaßten Versuche zeigen, daß der ω -Decensäuremethylester noch ausreichend gut der Zweiphasen-Hydroformylierung zugänglich ist. ω -Undecensäuremethylester ist erst nach mehr als zwanzigstündiger Reaktionszeit quantitativ umgesetzt, während ω -Tetradecensäuremethylester

ter so nicht mehr hydroformylierbar ist, wie der Umsatz von 22% nach 27 stdg. Reaktionszeit zeigt. Wie die erreichten *n/i*-Verhältnisse zeigen, wird die gewünschte bevorzugte Bildung des unverzweigten Reaktionsproduktes im allgemeinen sehr gut erreicht. Beim *n*-Penten-4-säuremethylester überrascht allerdings die Bildung von 10% doppelbindungsisomerer Pentensäuremethylester, obwohl das eingehaltene *P/Rh*-Verhältnis von 60 in der Katalysatorlösung für einen vollständig isomerisierungsfreien Verlauf der Reaktion sorgen sollte. Das resultierende *n/i*-Verhältnis im Reaktionsprodukt ist deshalb auch mit 82/18 das relativ schlechteste Ergebnis.

Mit dem Ziel gegebenenfalls auch noch den technisch leicht zugänglichen ω -Undecensäuremethylester der Zweiphasenarbeitsweise bei der Hydroformylierung zugänglich zu machen, wurde die Hydroformylierung dieses Esters unter verschiedenen Bedingungen studiert. Typische Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle 2.

Man erkennt, daß die Selektivität für die Bildung des unverzweigten Reaktionsproduktes bei der isomerisierungsfreien Hydroformylierung des endständig ungesättigten Carbonsäureesters steigt, wenn die Reaktionsbedingungen milde und eher ungünstig für die Umsetzung sind. Bei 100°C und lediglich 10 bar CO/H_2 -Druck wird fast nur der unverzweigte 11-Formylundecensäureester gebildet (Vers. 2/1, *n/i* = 98/2). Steigert man die Temperatur auf 140°C und den Druck auf 100 bar sinkt die Selektivität von 98- auf 71% ab (Vers. 2/5, *n/i* = 71/29). Die Reaktionszeit verkürzt sich allerdings von 32 auf 13 Stdn. deutlich.

Die gleiche Beobachtung konnte auch bei den Versuchen zur mizellaren Zweiphasen-Hydroformylierung der höhermolekularen ω -Alkencarbonsäureester gemacht werden. Wie bereits ausgeführt gelingt, die Zweiphasen-Hydroformylierung mit höhermolekularen, völlig wasserunlöslichen Olefinen nur, wenn mittels Tensiden für eine mizellare Solubilisation des olefinischen Substrats in der wäßrigen Katalysatorphase gesorgt wird [17–19],[22]. Aus den Werten in der Tabelle 3 und aus Fig. 2 geht hervor, daß es abhängig vom gewählten Tensidtyp zu einer zum

Teil drastischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung des ω -Undecylensäuremethylesters kommen kann. Niotenside bewirken bei der Hydroformylierung des Undecensäureesters praktisch keine, Aniontenside nur eine geringe Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit Amphotensiden und vor allem typischen Kationtensiden sind dagegen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Hydroformylierung dieses Olefins zu erzielen, die der homogen katalysierten Reaktion nahe kommen. Die Selektivität der Reaktion für den unverzweigten 11-Formylundecensäuremethylester sinkt mit steigender Reaktivität des Tensids für die mizellare Zweiphasen-Hydroformylierung.

<i>Tensidtyp</i>	<i>n/i-Verhältnis</i>
Ohne Tensid,	≈ 92/8
Niotenside	
Aniontenside	≈ 86/14
Amphotenside	≈ 80/20
Kationtenside	≈ 70/30

Die besondere Wirksamkeit der Kationtenside für die mizellare Zweiphasen-Hydroformylierung beruht auf der positiven Ladung der hydrophilen Kopfgruppen der Kationtenside. Sie bewirken durch elektrostatische Anziehungskräfte eine Anreicherung der negativ geladenen *Rh*-carbonyl/*Na*-TPPTS-Komplexionen in der Sternschicht der Tensidmizellen, so daß der Rhodiumkatalysator und das in den Mizellen solubilisierte Olefin in einen für die Reaktion günstigen räumlichen Kontakt gebracht werden kann.

Mit Hilfe der mizellaren Zweiphasen-Technik können also auch höhermolekulare Olefine, z.B. ungesättigte Fettstoffe wie der ω -Undecensäuremethylester ebanso erfolgreich hydroformyliert werden wie bei der Homogenkatalyse. Die Abtrennung und Recycling des Katalysatorsystems in seiner aktiven Form reduziert sich dagegen auf eine einfache Phasentrennung der wäßrigen Katalysatorlösung vom Reaktionsprodukt und einer Wasserwäsche des letzteren zur vollständigen Rückgewinnung auch des Tensids, das entsprechend seines Verteilungskoeffizienten teilweise auch in die organische Phase geht. Ein Rhodiumgehalt in der organischen Phase war dan-

ach röntgenfluoreszenzanalytisch nicht mehr nachweisbar (< 1 ppm).

4. Experimenteller teil

4.1. Ausgangsmaterialien:

Darstellung von Triphenylphosphantrisulfonsäure-natriumsalz (Na-TPPTS)

Das Triphenylphosphantrisulfonsäure-Natriumsalz wurde in Anlehnung an die Vorschrift von J. F. Jenck und D. Morel [23] dargestellt und nach dem Verfahren der Ruhrchemie aufgearbeitet [24].

Die Ausbeute betrug 63 g = 72% der Theorie.

^{31}P -NMR: (200 MHz, D_2O): $\delta = -4.24$ ppm trisulfoniertes Produkt; $\approx 10\%$ (gemäß Auswertung des ^{31}P -NMR-Spektrums) trisulfoniertes Triphenylphosphanoxid ($\delta = 35.5$ ppm) und disulfoniertes Triphenylphosphanoxid ($\delta = 34.7$ ppm).

Durchführung eines typischen Hydroformylierungsversuchs

Ansatz:

18.8 mg $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	(0.1 mmol Rh)
3.36 g (6.0 mmol)	P/Rh-Verhältnis = 60
Na-TPPTS	
11.82 g (0.66 mol)	Katalysatorlösung/
O_2 -freies Wasser	Olefin = 2/1
10.0 g (0.05 mol) 10-U-	
n-	
d-	
ecensäuremethylester	
0.94 g (4 mmol)	Tensidkonz. 0.4 mol/l
Octansulfonat	(cmc 0.095 mol/l bei 60°C; bestimmt nach der Ringmethode)

Die Hydroformylierungen wurden in einem 125 ml A-V4 Edelstahlautoklaven mit Magnetrührkern und druckfestem Tropftrichter durchgeführt. Der Autoklav wurde mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Mittels einer 20 ml Spritze

wurde die vorbereitete Katalysatorkomplexlösung ($\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{Na-TPPTS}/\text{Octansulfonat}/\text{Na-HCO}_3$ und O_2 -freies Wasser) durch den Tropftrichter im Autoklaventopf vorgegeben. Das Dosierventil wurde geschlossen und 10.0 g (0.05 mol) 10-Undecensäuremethylester mittels einer 20 ml Spritze in den Tropftrichter gegeben. Nach erneutem Spülen mit Synthesegas wurde der gewünschte CO/H_2 -Kaltdruck eingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur und einer Präformierzeit des Katalysators von einer Stunde wurde der Ester zugetropft. Mittels Druckaufnehmer und Schreiber wurde die Druckabnahme während der Reaktion verfolgt. Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Thermoelement und Druckregler mit angeschlossenem Schreiber kontrolliert und registriert. Nach der Reaktion und dem Abkühlen des Autoklaven auf Raumtemperatur wurde entspannt und die Reaktionslösung mit Hilfe einer Spritze in einen Scheidetrichter überführt, um die wäßrige Katalysatorlösung von der organischen Produktphase zu trennen. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und anschließend in Ether aufgenommen, über Natriumsulfat Na_2SO_4 getrocknet und gaschromatographisch analysiert.

Herstellung der Katalysatorkomplexlösung

Ein 100 ml Schlenkrohr wurde evakuiert und mit Argon begast. Nun wurden 18.8 mg Tetra-rhodiumdodecacarbonyl $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ eingewogen und 3.36 g (6.0 mmol) Na-TPPTS mit einer 20 ml Spritze zugegeben. Entnommen wurde der Cokatalysator einer wäßrigen 0.519 mol/l Na-TPPTS-Lösung. Das Schlenkrohr wurde zwecks vollständigen Lösens der Rhodiumverbindung im Wasserbad auf ca. 40°C erwärmt. Anschließend wurden zur Komplexlösung 11.82 g (0.66 mol) O_2 -freies Wasser so zugegeben, daß das Verhältnis wäßrige Katalysatorlösung/Olefin = 2/1 war. Zuletzt wurden (4 mmol) Octansulfonat zugegeben und der pH der wäßrigen Phase mittels NaHCO_3 auf 7 (pH-Meter) eingestellt.

Gaschromatographische Untersuchungen

Die Analyse der Hydroformylierungsprodukte des 10-Undecensäuremethylesters wurde mit einem Siechromat 2 Gaschromatographen der Fa. Siemens ausgeführt: Kolonne: 25 m Ultra 2, Säulentemperatur: 80–280°C, Temperaturprogramm: 5 min iso dann 8°C min⁻¹, Verdampfer Temperatur: 300°C, Trägergas: N₂, FID-Detektor, Integrator: HP 3359 LAS.

Die Identität der analysierten Substanzen wurde mit Hilfe authentischer Reinsubstanzen anhand der Retentionszeiten sowie durch GC/MS-Untersuchungen abgesichert. Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte nach der Methode des äußeren Standards. Als äußerer Standard diente Laurinsäuremethylester.

Acknowledgements

Wir danken dem Bundesminister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Der Firma Degussa AG, Wolfgang und Hoechst AG, Werk Ruhrchemie für die kostenlose Überlassung von Chemikalien.

References

- [1] O. Roelen, DRP 849 548 (1938) Chem. Zentr., (1953) 927. vgl. auch B. Cornils, W.A. Herrmann und M. Rasch, Angew. Chem., 106 (1994) 2219.
- [2] G. Schiller, Ger. Pat. 953 605 (1956) C.A. 53 (1959) 11226.
- [3] D. Evans, G. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1968) 2660.
- [4] D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1968) 3133.
- [5] G. Wilkinson, Bull. Chim. Soc. Fr., (1968) 5055.
- [6] G. Yagupsky, C.K. Brown und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1969) 1244.
- [7] M. Yagupsky, C.K. Brown, G. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1970) 937.
- [8] M. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1970) 941.
- [9] B. Fell, W. Rupilius und F. Asinger, Tetrahedron Lett., 29 (1968) 3261.
- [10] B. Fell, W. Rupilius und F. Asinger, Tetrahedron Lett., 29 (1969) 2721.
- [11] R.L. Pruett und J.A. Smith, J. Org. Chem., 34 (1969) 327.
- [12] R.L. Pruett und J.A. Smith, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 1.
- [13] R.L. Pruett und J.A. Smith, (UCC) U.S. Pat., 3 527 809 (1970).
- [14] R. Fowler, H. Connor und R.A. Baehl, CHEMTECH, 6 (1976) 772.
- [15] E.G. Kuntz, CHEMTECH, 17 (1987) 570. vgl. auch W.A. Herrmann und Ch.W. Kohlpaintner, Angew. Chem., 105 (1993) 1588, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 32 (1993) 1524.
- [16] E. Wiebus und B. Cornils, Chem. Ing. Tech., 66 (1994) 916.
- [17] M.J.H. Russell, Platinum Met. Rev., 32 (1988), 179. M.J.H. Russell und B.A. Murrer, Ger. Offen. DE 3 135 127 (1982).
- [18] H. Bahrmann und B. Cornils, (Ruhrchemie AG) Ger. Offen. DE 3 412 335 und 3 412 491 (1985). C. A. 104 (1986) 185989m bzw. C. A. 105 (1986) 42477c.
- [19] B. Fell und G. Papadogianakis, J. prakt. Chem.-Chemiker-Ztg., 336 (1994) 591.
- [20] S. Warwel, H.-G. Jägers und S. Thomas, Fat Sci. Technol., 94 (1992) 323.
- [21] N.M. van Os, J.R. Haak und L.A.M. Rupert, Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants, Elsevier, Amsterdam 1993.
- [22] B. Fell und G. Papadogianakis, J. Mol. Catal., 66 (1991) 143.
- [23] J.F. Jenck und D. Morel (Rhône-Poulenc Industries) EP 0 133 410 (1987).
- [24] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer und P. Lappe (Ruhrchemie, Oberhausen) Ger. Offen. DE 32 35 030 A 1 (1984).