

# Isomerisierung und isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen

Sonja Rothstock



**Isomerisierung und  
isomerisierende Hydroformylierung  
von Fettstoffen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Dr. rer. nat.**

vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen der Universität Dortmund  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Sonja Rothstock**

aus

Hamm Westf.

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2007

1. Gutachter: Prof. Dr. Arno Behr
2. Gutachter: Prof. Dr. David Agar

**Dortmund 2007**

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008  
Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-645-0

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-645-0

*Für*  
*Maria Laila, Ernst*  
*und*  
*Mina*



## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit wurde von 2003-2006 am Lehrstuhl für Technische Chemie A an der Universität Dortmund angefertigt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Prof. Dr. rer. nat. A. Behr, danke ich herzlich für die sehr interessante Aufgabenstellung, die vielen fruchtbaren Diskussionen und Gewährleistung hervorragender Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. David Agar danke ich für die Übernahme des Koreferates. Herrn Prof. Dr. Holger Zorn danke ich für die Teilnahme im Prüfungsausschuss.

Ich möchte mich bei allen Angehörigen des Lehrstuhls bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die für eine tolle Arbeitsatmosphäre gesorgt haben. Mein dank gilt Herrn Bernhard Dalecki, der immer für Ordnung und gute Arbeitsbedingungen um Labor gesorgt hat. Zudem möchte ich mich bei allen fleißigen Händen bedanken, ohne die eine Arbeit kaum möglich wäre. Hier sind zu nennen Monika Bosch, Andreas Stadler, Iris Henkel, Jerzy Konikowski, Bärbel Isken und unseren Auszubildenden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Joachim Seuster für die freundschaftliche Unterstützung und die aufbauenden Treppenhausgespräche und Herrn Dipl.-Chem. René Schöbel für die gemeinsamen Jahre, die mich sehr geprägt haben. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Martin Halama für seine Freundschaft und Unterstützung bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Ing Sven Bensmann und Dipl.-Ing. Christian Bramsiepe bedanken, schön dass wir uns kennen gelernt haben. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Chem. Sebastian Reyer, Dipl.-Ing. Marc Becker, Dipl.-Ing. Julia Leschinski, Dipl.-Ing. Ulf Schüller und M. Sc. Eng. Mohamad Hassan für die tolle Arbeitsatmosphäre und den Spaß, den wir zusammen hatten.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, was wäre ich ohne euch.



## Zusammenfassung der Dissertation

### **Isomerisierung und isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen untersucht. Von besonderem Interesse hierbei ist die Migration der Doppelbindung entlang der Kohlenstoffkette, da vor der Hydroformylierungsreaktion zunächst das thermo-dynamisch ungünstige endständige Isomer gebildet werden muss. Zum besseren Verständnis der Reaktion wurde zunächst die reine Isomerisierung der Doppelbindung untersucht und die Ergebnisse anschließend auf die isomerisierenden Hydroformylierung übertragen.

Bei der Isomerisierung von Ölsäuremethylester stehen die durch Migration der Doppelbindung erzeugten Isomere im thermodynamischen Gleichgewicht zueinander. Es bildet sich eine bestimmte Isomerenverteilung.

Bei der Verwendung von Oleylalkohol entsteht hingegen durch Isomerisierung das entsprechende Enol, dieses wird durch Keto-Enol-Tautomerie in den entsprechenden Aldehyd Octadecanal umgewandelt. Das Gleichgewicht liegt hierbei auf der Seite des Octadecanals, welches sich über die Zeit anreichert. Wird eine bestimmte Konzentration erreicht, so wird das Octadecanal durch Dehydroformylierung und durch Decarbonylierung umgesetzt. Hierzu wurden Vergleichsversuche mit Nonanal durchgeführt.

Die rhodiumkatalysierte isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester wurde in Gegenwart des Liganden BIPHEPHOS durchgeführt. Bei hohen Umsätzen entsteht als Hauptprodukt der lineare Aldehyd in Ausbeuten bis zu 32%, in gleichem Maße bildet sich das Hydrierungsprodukt Octadecansäuremethylester.

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol entsteht, analog zur reinen Isomerisierungsreaktion, ebenfalls das Octadecanal. Hydrierung und Hydroformylierung finden nur in geringen Maßen statt. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur kann die Ausbeute an Octadecanal weiter erhöht werden.

Der Vergleich der beiden Fettstoffe sowie die Untersuchungen mit Nonanal zeigen deutlich den Einfluss des Substrates auf die katalysierte Reaktion. Außerdem spielen die Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle. Bei den Versuchen zur Isomerisierung und isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol sowie bei dem Vergleichsversuch mit Nonanal wurde das gleiche Katalysatorsystem verwendet. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen kann in gewissen Grenzen gesteuert werden, ob verstärkt Hydrierung, Hydroformylierung, Dehydroformylierung, Decarbonylierung oder Isomerisierung stattfindet.



## Abstract

### **Isomerisation and Isomerising Hydroformylation of Fatty Compounds**

Within the scope of this work the isomerisation and isomerising hydroformylation of fatty compounds was investigated. The migration of the double bond along the carbon-chain is of particular interest, because before the hydroformylation reaction can take place, the thermodynamically unfavourable terminal isomer must be formed. The investigation of the simple isomerisation of the double bond provides an insight into the reaction. The gained results were subsequently transferred to the isomerising hydroformylation.

The isomers of methyl oleate, which were obtained by migration of the double bond, stand together in thermodynamic equilibrium. A certain distribution of isomers is formed. With utilisation of oleyl alcohol the corresponding enol is produced, this reacts to octadecanal, due to the keto-enol-tautomerism. The octadecanal is enriched with time. If a sufficient concentration is reached, the dehydroformylation and decarbonylation of octadecanal takes place. Comparative experiments with nonanal were accomplished to this.

The rhodium catalysed isomerising hydroformylation of methyl oleate has been carried out in the presence of BIPHEPHOS. Here high conversions are obtained and the yield of linear aldehyde amounts up to 32 %. Octadecane acid methyl ester, as the hydrogenation product, is formed to the same degree.

The isomerising hydroformylation of oleyl alcohol results also in the formation of octadecanal. Hydrogenation and hydroformylation products are only observed in marginal amounts. An increase of reaction temperature leads to a further rising yield of octadecanal.

The comparison of the fatty compounds and experiments with nonanal demonstrate the influence of the substrate on the catalysed reaction. Additionally, the reaction conditions are also important. For the investigations of the isomerisation and isomerising hydroformylation of oleyl alcohol and the experiments with nonanal the same catalyst system was used. Due to the selection of reaction conditions, it is possible to control whether hydrogenation, hydroformylation, dehydroformylation, decarbonylation or isomerisation takes place.

## Abkürzungen

$\alpha,\beta$ -I	a,b-ungesättigtes Isomer
acac	Acetylacetonat
ae	axial-äquatorial
ee	äquatorial- äquatorial
b-A	verzweigter Aldehyd
$\beta_n$	Bisswinkel
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BISBI	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl)-1,1'-biphenyl
BIPHEPHOS	2,2'-Bis((1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit)-3,3'-di- <i>tert</i> -butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl
$\chi$	elektronischer Parameter zur Bestimmung der Elektronendonator und-akzeptor Eigenschaften
DBFphos	1,8-Bis(diphenylphosphino)dibenzofuran
h	Stunden
KZ	Koordinationszahl
l:b	linear : branched (linear : verzweigt)
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
n-A	lineares Aldehyd (Hydroformylierung)
n:i	18-Formyl- : 17-Formyl-Octadecansäuremethyl-ester
n-I	Isomer mit endständiger Doppelbindung
OMe	Methoxy-Gruppe
OA	Oleylalkohol
ODal	Octadecanal
ODol	Octadecanol
ÖME	Ölsäuremethylester
p	Druck
POP	Phenoxaphosphino-Gruppe
$\theta$	Raumkegelwinkel
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin

SME	Stearinsäuremethylester (Octadecansäuremethylester)
T	Temperatur
t	Zeit
XANTHPHOS	9,9-Dimethyl-4,5-bis(diphenylphosphino)-xanthene

<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Allgemeiner Teil .....</b>	<b>3</b>
2.1 Nachwachsende Rohstoffe .....	3
2.1.1 Energie- und Industriepflanzen und ihre Bedeutung.....	3
2.1.2 Gewinnung von Fettstoffen aus Ölpflanzen.....	6
2.1.3 Verarbeitung und Verwendung der Fettstoffe.....	7
2.2 Homogene Katalyse .....	9
2.2.1 Grundlagen der homogenen Katalyse .....	9
2.2.2 Bedeutung der homogenen Katalyse in der Industrie .....	11
2.3 Isomerisierung der Doppelbindung.....	13
2.3.1 Katalysatoren für die übergangsmetallkatalysierte Isomerisierung .....	13
2.3.2 Mechanismus der übergangsmetallkatalysierten Isomerisierung.....	16
2.3.3 Industrielle Verfahren .....	17
2.4 Hydroformylierung.....	19
2.4.1 Katalysatoren für die Hydroformylierung.....	19
2.4.2 Katalysezyklus der Hydroformylierung .....	24
2.4.3 Industrielle Verfahren .....	26
2.4.4 Hydroformylierung von Fettstoffen .....	27
2.5 Isomerisierende Hydroformylierung .....	30
2.5.1 Katalysatoren für die isomerisierende Hydroformylierung .....	30
2.5.2 Isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen.....	32
<b>3. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>33</b>
3.1 Isomerisierung von Ölsäuremethylester.....	37
3.1.1 Variation des Liganden .....	38
3.1.2 Isomerenverteilung.....	40
3.1.3 Einfluss der Reaktionstemperatur .....	41
3.1.4 Einfluss des Synthesegasdrucks .....	43
3.1.5 Einfluss der Rhodiumkonzentration.....	44
3.1.6 Einfluss der Reaktorfüllhöhe.....	45
3.1.7 Einfluss des Lösungsmittels .....	46
3.2 Isomerisierung von Oleylalkohol .....	48
3.2.1 Variation des Liganden .....	49
3.2.2 Isomerenverteilung.....	51

3.2.3 Einfluss der Reaktionstemperatur .....	51
3.2.4 Einfluss des Synthesegases .....	53
3.2.5 Einfluss der Rhodiumkonzentration.....	54
3.2.6 Vergleichsversuche: Dehydroformylierung von Nonanal.....	55
3.3 Hydroformylierung von Fettstoffen .....	58
3.3.1 Isomerisierungsfreie Hydroformylierung von Fettstoffen .....	58
3.4 Isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethyl- ester.....	60
3.4.1 Variation des Liganden .....	60
3.4.2 Einfluss der Reaktionstemperatur .....	61
3.4.3 Einfluss des Synthesegasdrucks .....	63
3.4.4 Einfluss der Rhodiumkonzentration.....	64
3.5 Isomerisierende Hydroformylierung von Oleylalkohol .....	66
3.5.1 Variation des Liganden .....	66
3.5.2 Einfluss der Reaktionstemperatur .....	67
3.5.3 Einfluss des Synthesegasdrucks .....	69
3.5.4 Einfluss der Rhodiumkonzentration.....	71
3.5.5 Versuche mit Tris- <i>ortho</i> -xenylphosphit.....	73
<b>4. Zusammenfassung.....</b>	<b>75</b>
<b>5. Experimenteller Teil .....</b>	<b>80</b>
5.1 Verwendete Chemikalien .....	80
5.2 Quantitative Analytik .....	82
5.3 Qualitative Analytik .....	84
5.3.1 GC-MS .....	84
5.3.2 Charakterisierung der Produkte und Edukte mittels GC-MS.....	84
5.3.3 NMR-Spektroskopie.....	91
5.4 Isolierung von Verbindungen.....	92
5.4.1 Destillation .....	92
5.4.2 Säulenchromatographie.....	92
5.5 Versuchsvorschriften.....	93
5.5.1 Synthese des Liganden BIPHEPHOS .....	93
5.5.2 Derivatisierung des Ölsäuremethylesters .....	94
5.5.3 Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen .....	95
5.5.4 Durchführung der Isomerisierungsreaktionen.....	95
<b>6. Literatur.....</b>	<b>97</b>

<b>7. Anhang .....</b>	<b>108</b>
7.1 Parr-Reaktor .....	108
7.2 Synthesegasanlage.....	109



# 1. Einleitung

Nachwachsende Rohstoffe werden traditionell für verschiedene Anwendungen eingesetzt. Beispiele hierfür sind aus Pflanzen oder Pflanzenteilen gewonnene Farbstoffe, Lampen- und Schmieröle sowie Fasern für Textilien.

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe wurden in vielen Bereichen durch die Petrochemie verdrängt, gewinnt aber heute wieder an Bedeutung, da in den Zeiten der Erdölverknappung Alternativen vor allem für chemisch-technische Anwendungen gesucht werden. Zudem eröffnet der Anbau nachwachsender Rohstoffe eine neue Einnahmequelle für Landwirte, da hierfür die zur Vermeidung der Nahrungsmittelüberproduktion stillgelegten Flächen genutzt werden können.

Ölliefernde Pflanzen und die daraus gewonnenen Fette und Öle sind die am häufigsten eingesetzten erneuerbaren Rohstoffquellen in der chemischen Industrie [1]. Diese in Deutschland häufig aus Raps gewonnenen Rohstoffe werden hauptsächlich zu Biodiesel verarbeitet und dienen so der Energiegewinnung. Chemisch-technische Anwendungen hingegen spielen eine deutlich kleinere Rolle. Durch gezielte Veränderung des Fettsäurespektrums können maßgeschneiderte Rohstoffe für spezielle Anwendungen produziert werden.

Fette und Öle und die daraus hergestellten Fettsäuren und Derivate können vielfältig umgesetzt werden, da sie zum einen die Säuregruppe und außerdem häufig eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. In der oleochemischen Industrie werden ca. 90 % der Reaktionen an der Carboxylgruppe durchgeführt und nur 10 % aller Umsetzungen erfolgen an der Alkylkette [3].

Die Öle bzw. Fette können direkt als Edukt eingesetzt werden oder nach einer Umsetzung zu freien Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettalkoholen usw. als Ausgangsstoffe dienen. Hierdurch stehen schon vor Beginn einer Synthese verschiedene funktionelle Gruppen am Ausgangsmaterial zur Verfügung. Die verschiedenen Derivate zeigen stark unterschiedliche Reaktivitäten und Eigenschaften. Außerdem ergeben sich durch die Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen in einer Fettsäure weitere Möglichkeiten. Beispielsweise können bei mehrfach ungesättigten Oleochemikalien selektiv eine oder mehrere Doppelbindungen umgesetzt werden.

Zudem können weitere Veränderungen vorgenommen werden, z.B. die Isomerisierung von Doppelbindungen. Hierbei können konjugierte Systeme entstehen oder die Doppelbindung kann von der Position innerhalb der Kohlenstoffkette an das Kettenende isomerisiert werden.



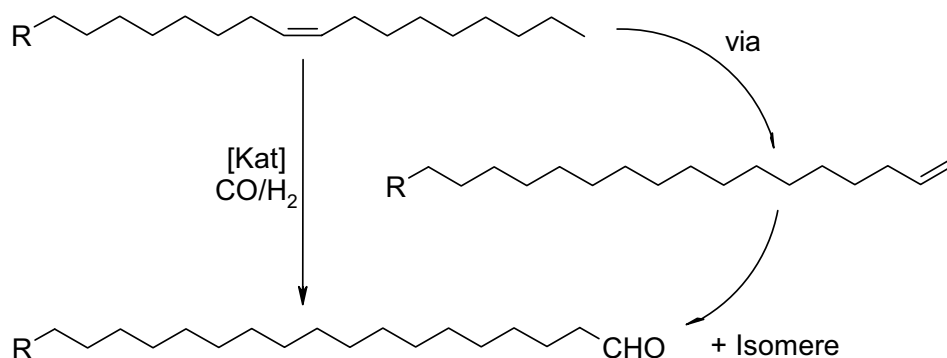
## 1. Einleitung

---

Dann ist es möglich, funktionelle Gruppen nicht nur in der Kohlenstoffkette, sondern auch endständig einzuführen. Es entstehen lineare, langkettige Moleküle, welche an beiden Enden gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen.

Beispielsweise kann an der Doppelbindung die von Otto Roelen 1938 bei der Ruhrchemie entdeckte Hydroformylierung erfolgen. Die Hydroformylierung von Fetten bzw. Fettstoffen wurde Ende der sechziger, Anfang der siebziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts u. a. von Frankel [69] untersucht. Zunächst wurden Cobaltkatalysatoren unter harten Reaktionsbedingungen verwendet, diese führten häufig zur Hydrierung der Formyl-Gruppe und somit zur Bildung von Alkoholen. Später wurden ligandenmodifizierte Rhodiumkatalysatoren eingesetzt, welche die Hydrierung unterdrückten und somit zum Erhalt der Formyl-Gruppe führen. Als Edukte dienen hier nicht nur die Fette und Öle, sondern auch Fettsäuremethylester und andere Fettstoffe.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die isomerisierende Hydroformylierung an ausgewählten Fettstoffen untersucht werden. Bei dieser Reaktionssequenz soll die interne Doppelbindung zunächst an das Kettenende isomerisiert werden und anschließend endständig hydroformyliert werden.



**Abb. 1.1:** Reaktionssequenz der isomerisierenden Hydroformylierung

Es entstehen langkettige Moleküle, die an den Enden jeweils eine funktionelle Gruppe tragen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Isomerisierung, da sich hierdurch erst das benötigte endständige Isomer bildet.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1 Nachwachsende Rohstoffe

Pflanzen und Tiere dienen nicht nur der Nahrungsmittelherstellung, sondern liefern Rohstoffe für die Energiegewinnung oder für chemisch-technische Anwendungen. Land- und forstwirtschaftlich erzeugte Farbstoffe, Lampenöle, Schmier- und Reinigungsmittel, Fasern, Brenn- und Kraftstoffe wurden in den vergangenen Jahrhunderten traditionell verwendet. Mit dem Aufkommen der Petrochemie wurden nachwachsende Rohstoffe nach und nach verdrängt. Heute ruht unsere Volkswirtschaft auf den Säulen Erdöl, Kohle und Erdgas. In der folgenden Abbildung ist der Anteil der fossilen und nachwachsenden Rohstoffe am globalen Verbrauch dargestellt.

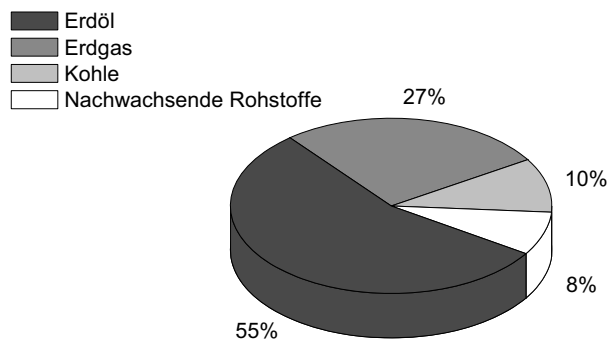


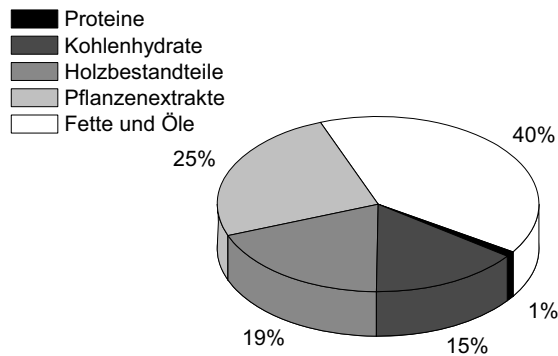
Abb. 2.1: Globaler Rohstoffverbrauch 2002 [1]

Da die fossilen Rohstoffe endlich sind und der globale Verbrauch stark ansteigt, haben sich die meisten Industriestaaten zum Ziel gesetzt, sich stärker auf nachwachsende Rohstoffe und eine nachhaltige Entwicklung zu konzentrieren. Bei der 1992 abgehaltenen Konferenz der Vereinten Nationen in Rio de Janeiro über Umwelt und Entwicklung wurden die wesentlichen Grundsätze und das Arbeitsprogramm „Agenda 21“ zur Verwirklichung einer nachhaltigen wirtschaftlichen und sozialen Entwicklung und des Umweltschutzes vereinbart. Im Jahre 2002 wurden diese Vorhaben bei dem Weltgipfel in Johannesburg nochmals bestätigt [2].

#### 2.1.1 Energie- und Industriepflanzen und ihre Bedeutung

Pflanzen, deren Inhaltsstoffe und/oder Bestandteile als Rohstoffe für chemisch-technische Anwendungen dienen, werden als Industriepflanzen bezeichnet.

Pflanzen, die als Energieträger eingesetzt werden, nennt man Energiepflanzen. Die energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe spielt im Vergleich der chemischen bzw. stofflichen Nutzung eine deutlich größere Rolle. In Abbildung 2.2 ist der Verbrauch an nachwachsenden Rohstoffen in der Industrie dargestellt.



**Abb. 2.2:** Verbrauch an nachwachsenden Rohstoffen in der chemischen Industrie 1998 [1]

Mit 40 % sind Fette und Öle die am häufigsten eingesetzten erneuerbaren Rohstoffquellen. Die wichtigste ölliefernde Pflanze in Deutschland ist der Raps. Der Rohstoff findet hauptsächlich als Biodiesel Verwendung und dient somit der Energieerzeugung. Ein geringerer Teil wird chemischen bzw. technischen Anwendungen zugeführt.

Neben den Ölpflanzen können Stärke- bzw. Zuckerpflanzen, wie zum Beispiel Kartoffel oder Zuckerrübe, durch Umwandlung in Ethanol zur Energiegewinnung genutzt werden. Die dritte Möglichkeit ist die Erzeugung von Strom und Wärme aus Biomasse. Hierzu können schnellwachsende Hölzer (Balsampappel, Weide), Chinaschilf, Getreide, Mais und Ölpflanzen verwendet werden [3].

Bei der Rohstoffgewinnung für chemisch-technische Anwendungen werden Stärke-, Zucker-, Faser-, Heil- und Gewürzpflanzen sowie farbstoffliefernde Pflanzen unterschieden.

Die z. B. aus Kartoffeln, Mais und Weizen gewonnene Stärke wird traditionell bei der Herstellung von Papier und Pappe, Klebstoffen (Tapetenkleister), Tabletten und Textilien verwendet.

Bei der Produktion von Gips-, Karton- und Faserplatten in der Baustoffindustrie werden ebenfalls Stärkederivate benötigt. Diese werden auch bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, Kosmetika sowie als Basis für Kunststoffe eingesetzt. Letzteres eröffnet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, z. B. Verpackungsmaterial, Folien und Schreibwaren. Zucker wird in Deutschland fast ausschließlich aus der Zuckerrübe gewonnen. Interessante Alternativen stellen die Zuckerhirse, Topinambur oder Zichorie dar.

In der chemischen Industrie werden Zucker als Nahrungsquelle für Bakterien eingesetzt, welche ihrerseits chemische Grundstoffe (z.B. Zitronensäure) herstellen. Zudem findet Zucker als Basis für die Herstellung von Medikamenten, Kosmetika und Kunststoffen Verwendung. Der deutliche Vorteil von Kunststoffen aus Stärke oder Zucker ist die biologische Abbaubarkeit [3].

Die wichtigste Faserpflanze in Deutschland ist der Faserlein (Flachs). Traditionell wird er bei der Herstellung von Kleidung und anderen Textilien verwendet. Durch das Aufkommen synthetischer Fasern wurde die Leinenproduktion zurückgedrängt, sie gewinnt in den letzten Jahren aber wieder an Bedeutung.

Bei der Textilienerzeugung anfallende Kurzfasern werden in der Baustoffindustrie zu Wärme- und Schalldämmstoffen verarbeitet. In Kupplungs- und Bremsbelägen können Leinfasern als Alternative zu Asbestfasern dienen.

Seit langem ist bekannt, dass einige Pflanzen in den Wurzeln, Rinden, Blättern, Blüten, Früchten oder Samen Farbstoffe enthalten, die zum Färben von Textilien, Lebensmitteln, Holzschutzmitteln, Haut und Haaren geeignet sind. Einer der bekanntesten und in Europa wichtigsten Farbstoffe ist Indigo. Der einzige natürliche blaue Farbstoff wird aus dem Färberwaid gewonnen. Eine weitere wichtige und traditionell eingesetzte Pflanze ist die Färberdistel (Saflor). Als Färbepflanzen sind außerdem Kreuzdornbeeren, Zwiebelschalen, Krapp, Färberwau, Färbereiche, Berberitze und andere bekannt.

Gewürz- und Heilpflanzen haben eine lange Tradition. In Deutschland werden vornehmlich Petersilie, Dill, Zitronenmelisse, Schnittsellerie und Kerbel angebaut. Heil- und Gewürzpflanzen werden auch von der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie eingesetzt. Die benötigten Pflanzen bzw. Pflanzenbestandteile werden zum größten Teil importiert. Die Nachfrage nach Pharmazeutika auf pflanzlicher Basis ist steigend.

Die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe für chemisch-technische Anwendungen sind die Fette und Öle. Neben dem Raps werden auch Sonnenblume, Öllein, Senf, Leindotter u. a. zur Rohstoffgewinnung angebaut. Die bekannten Ölpflanzen liefern Rohstoffe mit unterschiedlichen Fettsäurespektren. Durch gezielte Zucht kann der Anteil bestimmter Fettsäuren erhöht werden, wie z. B. bei erucasäurearmen und -reichen Rapssorten. Die Anreicherung sowie das Vorkommen seltener Fettsäuren in bestimmten Pflanzen (Wolfsmilchgewächse, Koriander, Mohn, Ölmadie) sind für die Industrie besonders interessant, da so maßgeschneiderte Rohstoffe für spezielle Anwendungen produziert werden können. Beim Einsatz natürlicher Fette und Öle liegt der Vorteil ebenfalls in der biologischen Abbaubarkeit der hergestellten Produkte. Schmier- und Hydrauliköle auf der Basis nachwachsender Rohstoffe

stellen bei der Verwendung in forst- und landwirtschaftlich genutzten Maschinen eine umweltfreundliche Alternative zu Produkten auf Basis fossiler Rohstoffe dar [3].

Der Anbau nachwachsender Rohstoffe für den Nichtnahrungsmittelbereich ist auch für die Land- und Forstwirtschaft vorteilhaft. Der Staat hat die Landwirte dazu verpflichtet, einen bestimmten Teil ihrer Ackerfläche stillzulegen, um eine Nahrungsmittelüberproduktion zu vermeiden. Diese Stilllegungsflächen können für die Herstellung nachwachsender Rohstoffe verwendet werden, was ebenfalls positiv hinsichtlich des Fruchtwechsels ist [4].

Anfang der 90er wurden in Deutschland auf ca. 300 000 ha nachwachsende Rohstoffe angebaut. Im Jahre 2003 war die Anbaufläche bereits auf 835 000 ha angewachsen. Durch die stetige Zunahme standen im Jahre 2005 bereits 1,4 Mio. ha für nachwachsende Rohstoffe zur Verfügung. Das sind ca. 12 % der deutschen Ackerfläche. Die Welterzeugung der 10 wichtigsten Ölsaaten betrug im Wirtschaftsjahr 2004/2005 381 Mio. t [5].

### **2.1.2 Gewinnung von Fettstoffen aus Ölpflanzen**

Pflanzen speichern in ihren Samen und in ihrem Fruchtfleisch Fette und Öle. Zur Gewinnung dieser Fettstoffe wird der Rohstoff gereinigt und gegebenenfalls von der Schale befreit. Anschließend wird das Material mit Hilfe von Walzen zerkleinert. Je nach Art des eingesetzten Rohstoffs stehen verschiedene Walzen zur Verfügung.

Vor dem Pressen wird ein auf den Rohstoff abgestimmter Feuchtigkeitsgehalt eingestellt. Zudem erfolgt sehr häufig eine thermische Vorbehandlung, zu starkes Erwärmen führt allerdings zu einem Qualitätsverlust beim gewonnenen Öl bzw. Fett. Bei den meisten modernen Verfahren kommen kontinuierliche Pressen zum Einsatz. In einzelnen Fällen, vor allem bei speziellen Ölen, werden diskontinuierliche Pressen verwendet. Nach dem Pressen verbleiben ca. 15-25 % Öl bzw. Fett im Presskuchen.

Durch die anschließende Extraktion wird der Fettgehalt auf 1-2 % verringert. Beim Einsatz von Rohstoffen mit einem Fettgehalt von 20 % oder weniger entfällt das Pressen; die Entölung erfolgt durch Extraktion. Das Material wird ebenfalls vorher zerkleinert. Das Extraktionsmittel darf nicht giftig und muss leicht zurück zu gewinnen sein. Zudem sollte es nur die Glyceride extrahieren, d. h. unerwünschte Bestandteile, wie einige Geruchs- oder Farbstoffe sollten im Rohstoff verbleiben. In den meisten Fällen wird Hexan eingesetzt. Für die Extraktion stehen eine Reihe diskontinuierlicher und kontinuierlicher Verfahren zur Verfügung [6][7].

Das gewonnene Öl wird anschließend raffiniert, um unerwünschte Bestandteile, die den Geschmack, die Stabilität, das Aussehen oder die Weiterverarbeitung beeinflussen, zu entfernen.

Bei der Entschleimung wird das Rohprodukt von Phosphatiden und anderen kolloidalen Beimengungen befreit.

Im zweiten Schritt, der Neutralisation, werden die im Öl enthaltenen freien Fettsäuren entfernt. Kurzkettige freie Fettsäuren können einen seifigen oder leicht ranzigen Geschmack hervorrufen. Bei den meisten Verfahren erfolgt die Neutralisation mit verdünnter Natronlauge oder einer Natriumcarbonat-Lösung. Die entstandene Seife wird abgetrennt und das Öl nochmals mit Wasser gewaschen.

Die Neutralisation kann auch über eine Destillation erfolgen. Die freien Fettsäuren werden mit Wasserdampf im Vakuum kontinuierlich aus dem Rohöl entfernt. Bei Ölen mit einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren kann die Neutralisation durch Veresterung oder durch Extraktion durchgeführt werden.

Der dritte Schritt dient der Entfärbung (Bleichung) des Rohproduktes. Carotenoide, Chlorophyll, Phosphatid-, Seifen- und andere Rückstände werden von Bleicherden oder Aktivkohle absorbiert. Diese Komponenten können bei der weiteren Verarbeitung stören oder die Qualität des Endproduktes mindern.

Als letzter Schritt der Raffination erfolgt das Desodorieren. Hierbei werden unerwünschte Geruchs- und Aromastoffe mittels Wasserdampfdestillation abgetrennt. Bei den Geruchsstoffen handelt es sich hauptsächlich um Aldehyde und Ketone, die sich durch Autooxidation gebildet haben. Zudem werden in diesem Verfahrensschritt Alkohole, Sterin und Tocopherole entfernt. Raffinierte Öle bzw. Fette werden als Lebensmittel und Zwischenprodukte für andere Anwendungen in den Handel gebracht.

### 2.1.3 Verarbeitung und Verwendung der Fettstoffe

Fette und Öle werden zum Teil für chemisch-technische Anwendungen eingesetzt, aber auch zu Derivaten wie freien Fettsäuren, Estern und Alkoholen weiterverarbeitet.

Die freien Fettsäuren werden mittels kontinuierlich durchgeführter Hydrolyse mit Wasser im Gegenstromverfahren gewonnen. Der nicht-katalysierte Prozess verläuft unter hohen Temperaturen und Drücken. Das entstandene Glycerin wird abgetrennt [8]. Die freien Fettsäuren werden bei Bedarf fraktioniert destilliert [9]. Freie Fettsäuren werden zu Seifen, Aminen und anderen Derivaten weiterverarbeitet. Aus dimerisierten Fettsäuren können Druckfarben und Kleber hergestellt werden.

Zur Erzeugung von Fettsäureestern stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Neben der Umsetzung freier Fettsäuren mit einem Alkohol (z.B. Methanol) können ebenfalls die raffinierten Öle und Fette in Gegenwart eines Katalysators und Methanol (oder einem anderen

Alkohol) zu den Methylestern reagieren (Alkoholyse). Außerdem können die Ester durch die Reaktion mit anderen Estern oder Säuren umgeestert werden [8][9].

Die Reduktion von Fettsäuren oder Fettsäureester zu Fettalkoholen erfolgt in Gegenwart von kupfer- oder zinkhaltige Katalysatoren.

Die Umsetzung von Fettalkoholen und Ethylenoxid führt zu Ethoxylaten. Diese dienen zur Herstellung von Emulgatoren oder Tensiden für die kosmetische Industrie.

Die Erzeugung von Fettaminen aus Fettsäuren verläuft in mehreren Stufen. In Gegenwart von Zinkoxid, Manganacetat, Bauxit oder anderen Katalysatoren wird die Säure mit Ammoniak zu Nitrilen umgesetzt. Unter Verwendung von Nickel- oder Cobalt-Katalysatoren können primäre oder sekundäre Amine produziert werden. Diese werden zu tertiären Aminen weiterverarbeitet [8][9]. Auf der Basis der Fettamine werden oberflächenaktive Substanzen hergestellt. Außerdem können Fette, Öle und deren Derivate mit organischen Säuren und Wasserstoffperoxid epoxidiert werden. Diese werden als Weichmacher beispielsweise bei Polyvinylchlorid (PVC) verwendet. Als weitere Möglichkeit können Fettstoffe sulfoniert oder sulfatiert werden.

Neben den erwähnten stehen noch andere Reaktionen zur Umsetzung von Fetten und Ölen zur Verfügung, so dass die unterschiedlichsten Zwischen- und Endprodukte hergestellt werden können. In der folgenden Tabelle sind die Einsatzmöglichkeiten sortiert nach der ölliefernden Pflanze zusammengefasst.

**Tab. 2.1:** Ölliefernde Pflanzen und ihre Einsatzmöglichkeiten [3]

<b>Ölliefernde Pflanze</b>	<b>Einsatzmöglichkeit</b>
Raps	Schmiermittel, Hydrauliköle, Weichenöle, Tenside, Farben, Lacke
Lein	Lacke, Farben, Firnis, Linoleum, Alkydharze, Weichmacher, Tenside, Kitt, Staubbindemittel, Spezialseife
Sonnenblume	Farben, Lacke
Soja	Farben, Lacke, Weichmacher, Firnis, Seife
Saflor	schnelltrocknende technische Öle, Alkydharze, Lacke, Farben
Rizinus	Schmiermittel, Gummierstellung, Seifen, Lacke, Lösungsmittel, Parfüm, Kosmetika, Pharmazeutika, Alkydharze, Linoleum
Ölmadie	Schmieröl
Wolfmilchgewächse	Kosmetika

## 2.2 Homogene Katalyse

Die homogene Katalyse umfasst alle Reaktionen, bei denen sich Katalysator und Substrat in einer Phase befinden. Dazu zählen säure- und basen- als auch Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen. Zu den Letzteren gehören die Hydrierung, Hydroformylierung, Hydroaminomethylierung, Metathese, Telomerisation, Oligo-, Polymerisationen und andere.

### 2.2.1 Grundlagen der homogenen Katalyse

Bei der homogenen Übergangsmetallkatalyse eingesetzte Komplexe bestehen aus einem neutralen oder geladenen Koordinationszentrum, das von einer Ligandenhülle umgeben ist. Die Liganden können ebenfalls neutral oder ionisch sein.

Die d-Orbitale der Metalle ermöglichen die Koordination von Liganden und Substrat. Die Übergangsmetalle bilden stabile Komplexe mit unterschiedlichen Koordinations- und Oxidationszahlen [10][11]. Katalysatoren senken die Aktivierungsenergie einer Reaktion.

Bei industriellen Verfahren werden u. a. Rhodium, Palladium, Iridium, Ruthenium und Cobalt eingesetzt [12]. In der folgenden Abbildung sind die unterschiedlichen Koordinationszahlen und –möglichkeiten am Beispiel von Rhodium-Triphenylphosphinkomplexen dargestellt.

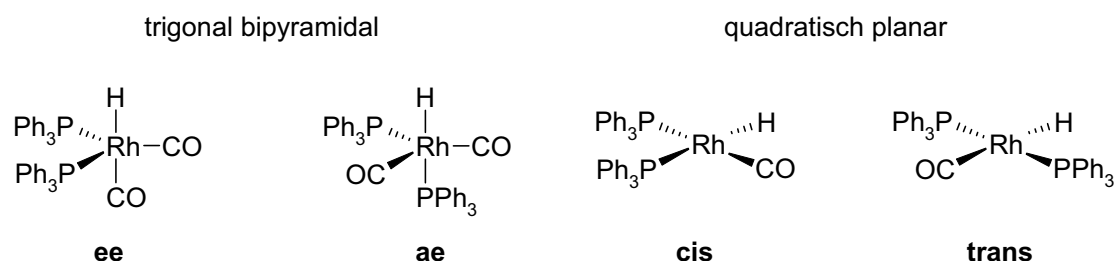


Abb. 2.3: Übergangsmetallkomplexe

Die linke Seite der Abbildung zeigt trigonal bipyramidale Komplexe (KZ = 5), die sich in der Anordnung der Liganden unterscheiden. Im linken Komplex befinden sich beide Phosphinliganden in der trigonalen Ebene (äquatorial, äquatorial = ee, 120°). Beim rechten Komplex befindet sich ein Triphenylphosphinmolekül in der trigonalen Ebene und das andere in der senkrechten Achse der Bipyramide (axial, äquatorial = ae, 90°).

Bei den quadratisch planaren Komplexen (KZ = 4) in der rechten Hälfte der Abbildung wird zwischen cis- und trans-Isomeren unterschieden.

Der Übergang von trigonal bipyramidal zu quadratisch planar bzw. umgekehrt erfolgt durch Dissoziation bzw. Assoziation eines Liganden.

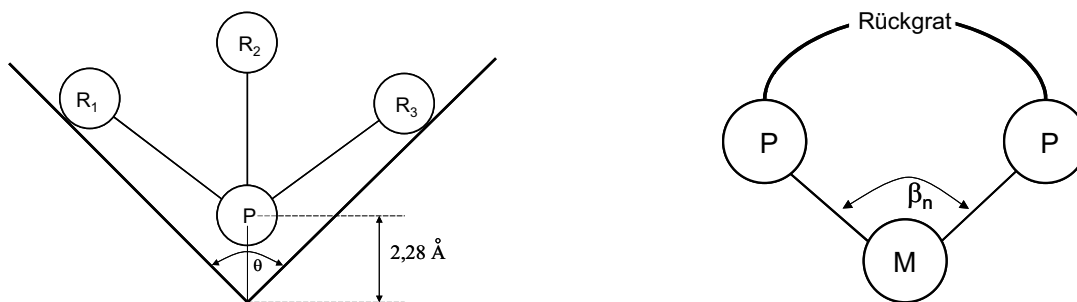


Die Geschwindigkeit der Dissoziation steigt mit dem sterischen Anspruch der Phosphin- oder Phosphitliganden.

Zur Erfassung der sterischen und elektronischen Einflüsse der Liganden führte Tolman [13] zwei Parameter ein. Der elektronische Parameter  $\chi$  beschreibt die Elektronendonator und -akzeptor Eigenschaften der Phosphorliganden. Bei starken  $\pi$ -Akzeptoren ist der  $\chi$ -Wert groß. Ist der Ligand hingegen ein starker  $\sigma$ -Donor, ist  $\chi$  klein [14]. Die Ermittlung beruht auf der Messung der IR-Frequenzdifferenz zwischen  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$  und der Referenzsubstanz  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{P}(\text{tert-Bu})_3$  [15].

Der Raumkegelwinkel  $\theta$  ist bei einzähnigen Phosphorliganden definiert als der Winkel der sich aufspannt, wenn sich die Spitze in einer Entfernung von 2,28 Å vom Zentrum des Phosphoratoms befindet und die Schenkel die äußersten Substituenten am Phosphor umschließen (Abb. 2.4 links).

Im Jahre 1990 führten Casey und Whiteker [16] den natürlichen Bisswinkel  $\beta_n$  (P-M-P-Winkel) und den Flexibilitätsbereich zur Beschreibung von Diphosphinen ein [17]. Dieser kann mit Hilfe molekularmechanischer Berechnungen ermittelt werden [18], wobei die Koordinationswinkel des Metalls dabei nicht berücksichtigt werden [19]. Der Bisswinkel  $\beta_n$  ist definiert als der bevorzugte Chelat-Winkel, der ausschließlich durch das sog. „Rückgrat“ des Liganden bestimmt wird (Abb. 2.4 rechts).



**Abb. 2.4:** Tolmans Raumkegelwinkel; Definition des natürlichen Bisswinkels bei Diphosphinen

Durch den Einsatz von Liganden mit geeigneten Bisswinkeln können bestimmte Komplexgeometrien stabilisiert oder destabilisiert werden, somit lässt sich die Reaktivität und Selektivität in gewissen Grenzen steuern. Diphosphine mit einem Bisswinkel von ca.  $120^\circ$  bevorzugen eine ee-Anordnung, Liganden mit einem Bisswinkel von ca.  $90^\circ$  hingegen eine ae-Anordnung (Abb. 2.3). Neben dem sterischen Effekt lassen sich auch elektronische Einflüsse des Bisswinkels beobachten. Die Änderung des Winkels führt zu einer Beeinflussung der

Orbitalenergien [18]. Eine getrennte Untersuchung der beiden Effekte ist nicht möglich, da sie den gleichen Ursprung haben.

Der Flexibilitätsbereich ist definiert als die Bisswinkeländerung, die mit einer Energieänderung von maximal  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  erreicht werden kann [15].

Neben der Assoziation und Dissoziation der Liganden bzw. der Substrate gehören Redox-Reaktionen zu den Elementarschritten einer homogenen Katalyse.

Bei der oxidativen Addition koordiniert ein Molekül, unter Erhöhung der Oxidationszahl des Metalls und evtl. unter Spaltung des Moleküls, an das Metall (z.B.  $\text{H}_2$ ). Die Rückreaktion wird als reduktive Eliminierung bezeichnet. Ein Beispiel hierfür ist die Freisetzung des Produktes [11]. Der durch Assoziation und / oder oxidative Addition entstandene Komplex enthält neben dem Substrat auch die benötigten Reaktionspartner (z. B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ). Im nächsten Schritt wird bei den meisten Reaktionen durch Insertion bzw. oxidative Kupplung das Produkt gebildet. Die Rückreaktionen werden als Extrusion und reduktive Spaltung bezeichnet. Anschließend wird das Produkt, wie bereits erwähnt, durch Dissoziation oder reduktive Eliminierung freigesetzt.

Bei der homogenen Katalyse ist die Struktur des Katalysators sowie der Reaktionsmechanismus bekannt. Daher lassen sich maßgeschneiderte Liganden und Katalysatorsysteme entwickeln. Durch die meist hohe Regio-, Chemo- oder Stereoselektivität lassen sich Nebenreaktionen vermeiden. Für die schwierige Abtrennung und Recyclisierung des homogenen Katalysators wurden mehrere Lösungsansätze entwickelt. Hierzu gehören der Einsatz wasserlöslicher Katalysatoren (bzw. Liganden) in wässrigen Zweiphasensystemen, die temperaturgesteuerten Zweiphasensysteme oder die temperaturgesteuerte Phasentransferkatalyse.

### 2.2.2 Bedeutung der homogenen Katalyse in der Industrie

Die homogene Übergangsmetallkatalyse ist ein wichtiges Teilgebiet in der Chemie, da sie neue Syntheserouten für bereits bekannte, aber auch neue Produkte zugänglich macht. Die hohe Selektivität und die meist milden Reaktionsbedingungen sind vorteilhaft für industrielle Anwendungen. In den letzten drei Jahrzehnten wurden die eingesetzten Katalysatoren entwickelt oder verbessert. Von besonderem Interesse sind die Liganden, die für jede Anwendung maßgeschneidert werden können.

In der chemischen Industrie verlaufen 85-90 % aller Prozesse katalytisch. Bei den meisten industriellen Verfahren (ca. 80 %) werden heterogene Katalysatoren verwendet. Bei ca. 15 % der Prozesse werden homogene und bei ca. 5 % biologische Katalysatoren eingesetzt [20].

Somit stellen Katalysatoren selbst bedeutende Produkte der chemischen Industrie dar (Verkaufwert im Jahre 2001: 12,4 Mrd. US\$) [10].

Homogenkatalysierte Reaktionen, wie z. B. Oxidation, Hydrierung, Metathese, Oligomerisation, Polymerisation, Hydrocyanierung, Hydrosilylierung und Hydroformylierung finden sowohl bei der Herstellung von Bulkchemikalien im Mio.-Tonnen-Maßstab, als auch bei der Produktion von Feinchemikalien Anwendung [11][12]. Die Hydroformylierung ist mengenmäßig die wichtigste industriell durchgeführte homogene Übergangsmetallkatalysierte Reaktion. Das bedeutendste Einsatzalken ist das Propen, aus dem über die Zwischenstufe des Butanals 1-Butanol und 2-Ethylhexanol hergestellt werden.

## 2.3 Isomerisierung der Doppelbindung

Zur Isomerisierung von Doppelbindungen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Das Hauptprodukt der baseninduzierten Migration ist, wie bei allen Isomerisierungen, das thermodynamisch günstigere Isomer. Die Konjugation mit einer weiteren Doppelbindung oder mit einem aromatischen Ring ist bevorzugt. Bei Abwesenheit weiterer Doppelbindungen, aromatischer Ringen oder anderer funktionellen Gruppen, gilt für die Produktbildung die Zaitsev-Regel: Die Doppelbindung wandert zum höchst substituierten Kohlenstoffatom.

Die säurekatalysierte Migration hat in der organischen Synthese keine Bedeutung, da das Carbokation zu vielen Nebenprodukten führt. In den folgenden Kapiteln wird die übergangsmetallkatalysierte Isomerisierung diskutiert.

Allen Isomerisierungen ist gemein, dass sie reversibel sind. Die Isomere stehen in einem Gleichgewicht zueinander, welches nur dann erreicht wird, wenn der Katalysator lange genug aktiv ist. Ein Isomer liegt nur dann im Überschuss vor, wenn es thermodynamisch deutlich bevorzugt ist [21][22].

### 2.3.1 Katalysatoren für die übergangsmetallkatalysierte Isomerisierung

In der Literatur wird die Migration der Doppelbindung häufig als Nebenreaktion der Hydroformylierung und der Hydrierung betrachtet. Die übergangsmetallkatalysierte Isomerisierung von Olefinen und anderen Derivaten in Gegenwart von Rhodium-Triphenylphosphin- bzw. Triphenylphosphit-Katalysatoren wurde bereits untersucht [23][24].

Neben Rhodium werden auch Ruthenium- oder Palladium-Triphenylphosphin-Komplexe bei der Isomerisierung einfacher Olefinen verwendet [25][26]. Mittel- bis langkettige 1-Alkene (Octen, Hexadecen, Octadecen u. a.) können mit einem  $\text{PdCl}_2\text{-Et}_3\text{SiH}$ -Katalysator isomerisiert werden [27]. Bei den eingesetzten Edukten liegen die Ausbeuten an den 2- und 3-Isomeren bei >50 % bei einer Reaktionszeit von 6 h. Andere Isomere entstehen nicht, d. h. die Isomerisierung verläuft maximal über zwei Kohlenstoffatome.

Die rhodiumkatalysierte Isomerisierung von 1-Octen zu internen Octenen in Gegenwart des Diphosphitliganden BIPHEPHOS wurde in [28] untersucht. Bereits bei Raumtemperatur findet die Migration der Doppelbindung statt, allerdings wird der Katalysator in Abwesenheit von Synthesegas relativ schnell deaktiviert. Die Zugabe von Kohlenmonoxid hingegen senkt die Isomerisierungsrate. Unter Hydroformylierungsbedingungen wird ein großer Teil des

## 2. Allgemeiner Teil

1-Octens zu cis- und trans-2-Octen umgesetzt bevor die Hydroformylierung einsetzt. Die Produkte 1-Nonanal und 2-Methyl-Octanal bilden sich in einem Verhältnis von 15 : 1.

Bei der Isomerisierung von Penten-4-säureester und Linolsäureester können Rhodium-Triphenylphosphin-Zinnchlorid-Hydrat-Katalysatoren verwendet werden [29]. Bei der Umsetzung von Linolsäureester wurden konjugierte Isomere erhalten.

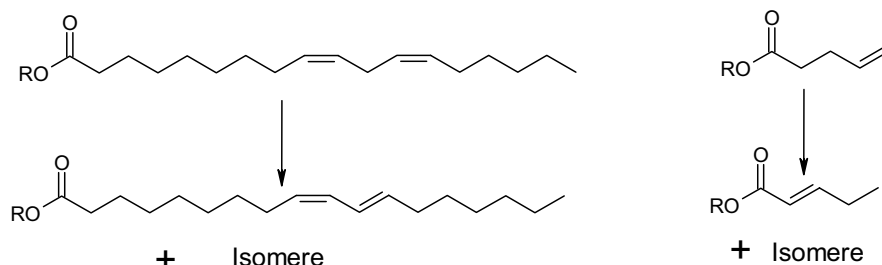


Abb. 2.5: Isomerisierung von Linolsäure- und Penten-4-säureester

Die Umsetzung des Penten-4-säureesters führte hauptsächlich zur Bildung des trans-konfigurierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomers, da es ebenfalls durch Konjugation stabilisiert wird.

Die säurekatalysierte Isomerisierung von Ölsäure und dem entsprechenden Methyl ester wird in [30] beschrieben. Die Doppelbindung wandert entlang der Kette, allerdings werden das endständige und das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer nur in geringen Mengen beobachtet.

Die Erzeugung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters ist unter nicht-katalytischen Bedingungen möglich. In Gegenwart stöchiometrischer Mengen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bildet sich unter UV-Bestrahlung ein  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-}\alpha,\beta\text{-ungesättigter Ester})$ -Komplex. Dieser wird durch Zugabe von Pyridin oder CO zerstört und das gewünschte Isomer freigesetzt (Ausbeute 70-90 %) [31].

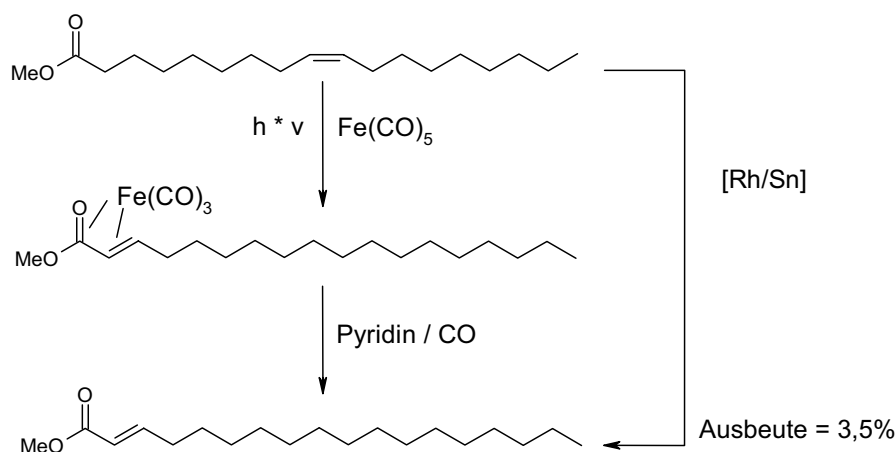
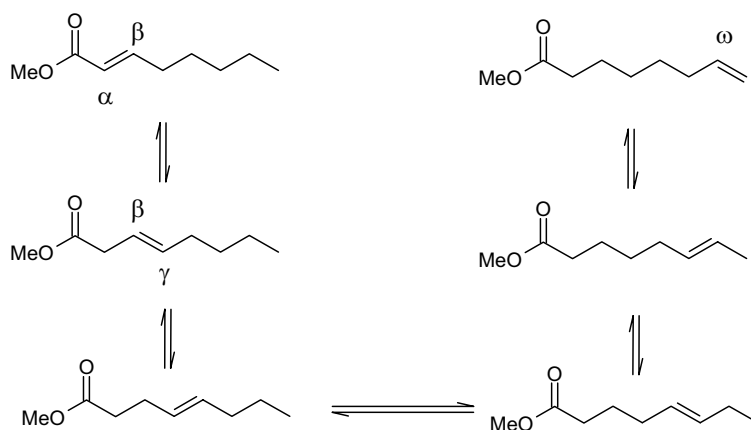


Abb. 2.6: Bildung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Octadecensäuremethylesters auf unterschiedlichen Wegen

Zum Vergleich wurde die Isomerisierung von Ölsäuremethylester mit einem  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{-SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Katalysator bei  $115\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Reaktionszeit von 2 Tagen durchgeführt. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester mit einer Ausbeute von 3,5 % erhalten. Zur Überprüfung wurde nochmals Ölsäuremethylester zugegeben, nach drei Tagen betrug die Ausbeute an dem beobachteten Isomer ebenfalls 3,5 %. Bei länger-kettigen ungesättigten Estern scheint die Stabilisierung durch Konjugation eine deutlich geringere Rolle zu spielen.

Die katalytische Isomerisierung von 2- und 7-Octensäuremethylester mittels  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  wurde von Damico [32] untersucht. Es zeigte sich, dass das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer gegenüber den anderen Isomeren innerhalb der Kette nicht bevorzugt ist. Das  $\beta,\gamma$ - und das endständige Isomer bilden sich in deutlich geringerem Maße.



**Abb. 2.7:** Stellungsisomere des Octensäuremethylesters

Die Migration der Doppelbindung in Dodecen und 1-Undecensäureethylester kann durch einen Rhodium-Perchlorat-Komplex ( $\text{Rh}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ) katalysiert werden [33]. Unter Stickstoffatmosphäre bilden sich jeweils die internen Isomere.

Die Isomerisierung des Dodecens verläuft schneller als die des 1-Undecensäureethylesters. Letztere wird durch die Zugabe von Ethylacetat weiter verlangsamt. Diese Ergebnisse werden mit Wechselwirkungen zwischen dem Katalysatorkomplex und der Carbonylgruppe des Esters erklärt.

Die Isomerisierung ungesättigter Alkohole zu Aldehyden ist ebenfalls bekannt. Tanaka und Fu [34] setzten z. B. einen Rhodium-Cyclooctadien-Tetrafluoroborat-Katalysator ein, um verschiedene Allylalkohole enantioselektiv zu Enolen und den entsprechenden Aldehyden umzusetzen.

Heterogene Palladiumkatalysatoren können zur Isomerisierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Allylalkoholen verwendet werden [35].

Die Selektivität zum Aldehyd sinkt mit steigender Kettenlänge des Enols. Bei mehr als fünf Kohlenstoffatomen ist die Migration der Doppelbindung aus der  $\alpha,\beta$ -Position zum Ende der Kohlenstoffkette zu beobachten. Der Anteil der Hydrierung der Doppelbindung hingegen nimmt mit steigender Kettenlänge ab. Der Vergleich zwischen cis- und trans-2-Penten-1-ol zeigte, dass die Reaktionsrate des cis-Isomers dreimal größer ist als die des trans-Isomers.

Die Isomerisierung ungesättigter Alkohole zum Aldehyd kann ebenfalls mit dem klassischen Rhodium-Triphenylphosphin oder einem auf Ruthenium basierenden Katalysator durchgeführt werden [36][37].

### 2.3.2 Mechanismus der Übergangsmetallkatalysierten Isomerisierung

Für die Übergangsmetallkatalysierte Isomerisierung von Doppelbindungen werden zwei Mechanismen vorgeschlagen. Alle Schritte in den gezeigten Katalysezyklen sind reversibel. Bei Katalysatoren, die kein Hydrid (z.B.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Pd}(\text{NCR})_2\text{Cl}_2$ ) enthalten verläuft die Isomerisierung in Abwesenheit von externem Wasserstoff nach dem  $\pi$ -Allyl-Mechanismus [38][39][40].

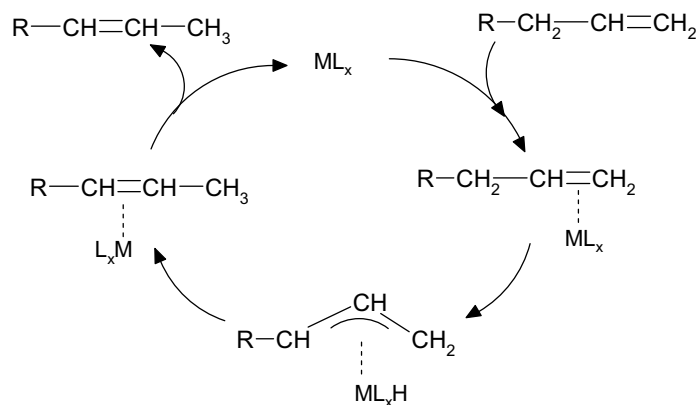


Abb. 2.8:  $\pi$ -Allyl-Komplex-Mechanismus

Das Alken überträgt ein Hydrid auf das Metall, es entsteht ein  $\eta^3$ -Allyl-Komplex ( $\pi$ -Allyl-Komplex). Durch die Übertragung des Hydrids auf ein anderes Kohlenstoffatom zerfällt der Komplex unter Freisetzung des isomerisierten Alkens.

In Abbildung 2.9 ist der Katalysezyklus des Metallhydrid-Additions-Eliminierungsmechanismus dargestellt.

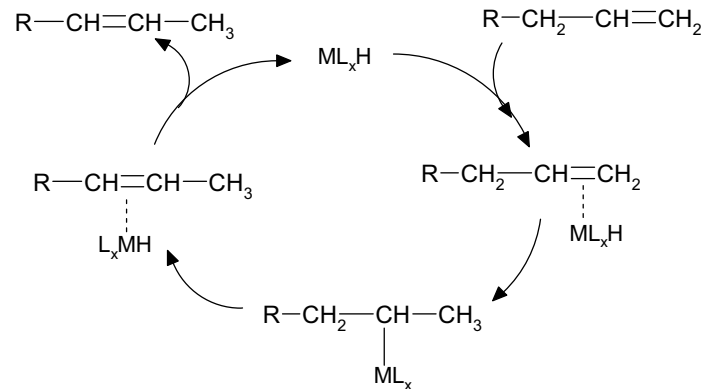


Abb. 2.9: Metallhydrid-Additions-Eliminierungs-Mechanismus

Nach der Bildung des  $\pi$ -Komplexes ( $\eta^2$ -Alken-Komplex) erfolgt der Einschub des Alkens in die Metall-Hydrid-Bindung ( $\sigma$ -Komplex). Anschließend wird das Substrat durch Hydrid-Eliminierung freigesetzt. Isomerisierungen in Gegenwart von Rhodium-Diphosphin- oder Nickelkatalysatoren ( $HRh(\text{Diphosphin})(CO)_2$ ;  $Ni[P(C_6H_5)_3]_4/CF_3COOH$ ) verlaufen nach diesem Mechanismus. Am katalytisch aktiven Metallzentrum wird externer Wasserstoff benötigt [41][38][40].

### 2.3.3 Industrielle Verfahren

Die homogene Übergangsmetallkatalysierte Isomerisierung von Doppelbindungen findet nur bei wenigen industriellen Prozessen, meist bei Zwischenprodukten, Anwendung.

Der „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP) [11][42] besteht aus mehreren Schritten. Nach der nickelkatalysierten Oligomerisation von Ethen werden die  $C_{10}$ - $C_{18}$  1-Alkene destillativ abgetrennt und weiterverarbeitet. Die unerwünschten  $C_4$ - $C_8$  und  $< C_{20}$  Alkene werden heterogenkatalysiert zu internen Olefinen isomerisiert. Das gewonnene Alkengemisch wird durch Metathese in eine Mischung aus  $C_{10}$ - $C_{18}$  Alkenen überführt. Im letzten Schritt werden die Alkene in Gegenwart eines homogenen Cobalt-Phosphin-Katalysators ( $Co(CO)_3(Pn-Bu_3)$ ) isomerisiert, hydroformyliert und anschließend zu Alkoholen hydriert [38][42].

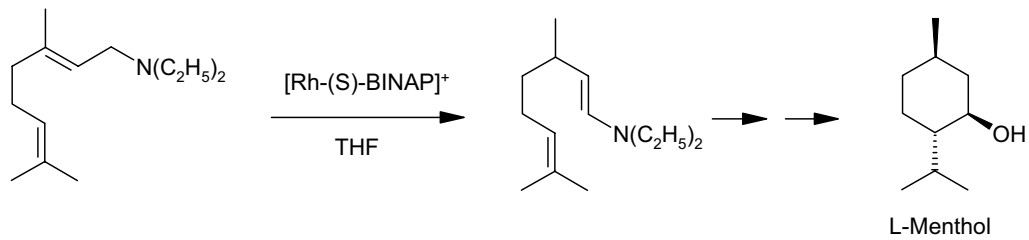
Bei der Herstellung von Adiponitril (DuPont) stellt die homogenkatalysierte Isomerisierung einer Doppelbindung einen wichtigen Verfahrensschritt dar [11]. Im ersten Schritt erfolgt eine Skelettisomerisierung, bei der aus dem verzweigten Isomer ein lineares entsteht. Im zweiten Schritt wandert die interne Doppelbindung an das Kettenende [43][38].



## 2. Allgemeiner Teil

---

Die asymmetrische Isomerisierung findet Anwendung bei der Herstellung von L-Menthol (Takasago) [11][38][42]. In der folgenden Abbildung ist der Reaktionsschritt dargestellt.



**Abb. 2.10:** Herstellung von L-Menthol, Isomerisierung von Geranyldiethylamin [11]

In Gegenwart eines chiralen Rh-S-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl-Katalysators (S-BINAP) wird Geranyldiethylamin zum entsprechenden Enamin isomerisiert. Es wird ein Enantiomerenüberschuss von 99 % erreicht. Das erhaltene Enamin wird zu L-Menthol, einem Duftstoff umgesetzt.

## 2.4 Hydroformylierung

Bei der Hydroformylierung oder Oxo-Synthese werden durch katalytische Addition von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Olefine Aldehyde gebildet. Die im Max-Planck-Institut in Mülheim entdeckte Reaktion hat in den letzten Jahrzehnten große Bedeutung erlangt [44]. Die Aldehyde dienen hauptsächlich als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Alkoholen und Carbonsäuren, die wiederum zu Estern umgesetzt werden können. Zudem können Aldolkondensationsprodukte, Diole, Acetale und Ether hergestellt werden [45].

### 2.4.1 Katalysatoren für die Hydroformylierung

Otto Roelen entdeckte 1938 die Hydroformylierung bei der Umsetzung von Ethen mit Synthesegas ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) in Gegenwart eines Cobalt und Thorium enthaltenden Katalysators. Aufbauend auf diese Arbeiten wurden zunächst Cobaltcarbonyle als Katalysator verwendet. Allerdings benötigten diese Komplexe harte Reaktionsbedingungen. In den folgenden Jahren wurden die Hydroformylierungskatalysatoren stetig verbessert, beispielsweise wurde den Cobaltcarbonylen Phosphinliganden zugesetzt [14][44].

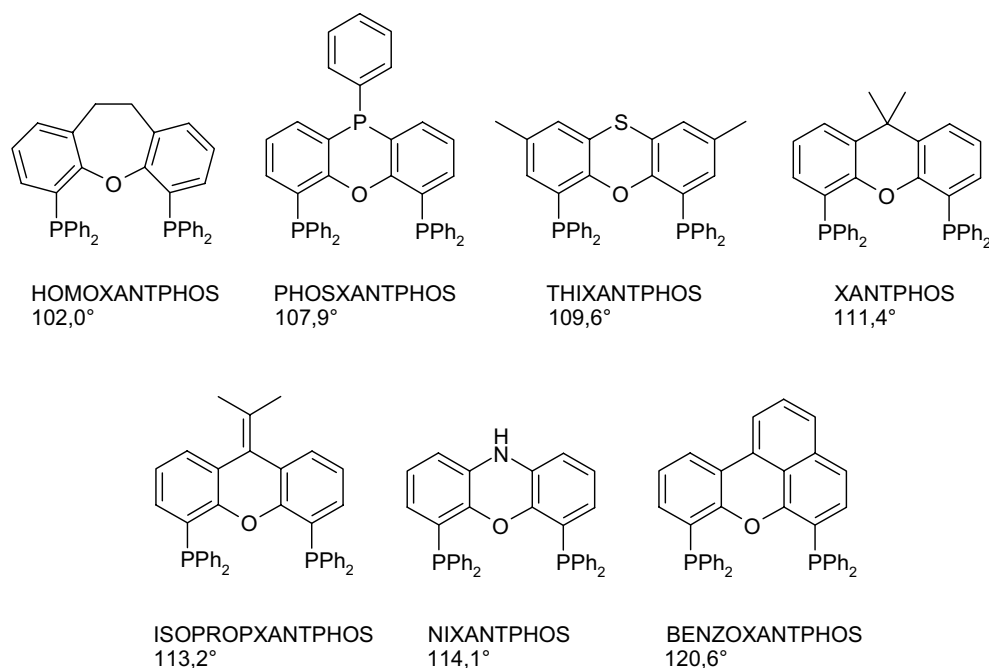
Um 1963 erschienen die ersten Publikationen [46] in denen Rhodium als Katalysator für die Hydroformylierung erwähnt wird [47]. Es zeigte sich, dass Rhodiumcarbonyle deutlich aktiver ( $>450$  mal) und selektiver sind als auf Cobalt basierende Komplexe. Andere Metalle wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer Hydroformylierungsaktivität untersucht, es ergibt sich die folgende Reihe  $\text{Rh} \gg \text{Co} > \text{Ir}$ ,  $\text{Ru} > \text{Os} > \text{Pt} > \text{Pd}$  [44]. Bei industriellen Verfahren kommen hauptsächlich Cobalt und Rhodium zum Einsatz.

Heute konzentriert sich die Katalysatorforschung auf die Entwicklung, Synthese, Koordination und Klassifizierung geeigneter Liganden. Häufig werden Phosphorliganden (Mono-, Diphosphine und -phosphite) eingesetzt. Stickstoffliganden (z.B. Amine, Amide) führen, durch stärkere Koordination an das Metall, zu einer Senkung der Reaktionsrate.

Der mit Abstand bekannteste Hydroformylierungskatalysator ist  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$ . Die Kinetik, der Reaktionsmechanismus, Komplex-Gleichgewichte und spektroskopische Daten wurden bereits eingehend untersucht [48]. Bei der Hydroformylierung von 1-Alkenen variiert die Regioselektivität zum n-Aldehyd zwischen 70 und 92 %. Hierzu werden relativ geringe CO-Drücke und ein Überschuss an Triphenylphosphin benötigt. Bei der Hydroformylierung interner Alkene sind viele Phosphinliganden relativ unreaktiv [14].

Außer Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid hat kein Monophosphin größere Bedeutung bei der Hydroformylierung erlangt.

Diphosphine wurden zunächst bei der Übergangsmetallkatalysierten Hydrierung verwendet. Später wurden zweizählige Liganden für die Hydroformylierung entwickelt, mit dem Ziel höhere n-Selektivität zu erreichen. Es wird vermutet, dass der natürliche Bisswinkel der eingesetzten Diphosphine Einfluss auf die Selektivität hat bzw. der Einsatz von Diphosphinen mit großen natürlichen Bisswinkeln i. A. zu hohen l:b-Verhältnissen (linear to branched) [49] führt. Es wurden Liganden entwickelt, bei denen der Bisswinkel über einen weiten Bereich variiert werden kann, ohne großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften zu nehmen [14][50][51][52]. In der folgenden Abbildung ist eine solche Ligandenreihe am Beispiel von XANTPHOS-Derivaten dargestellt.



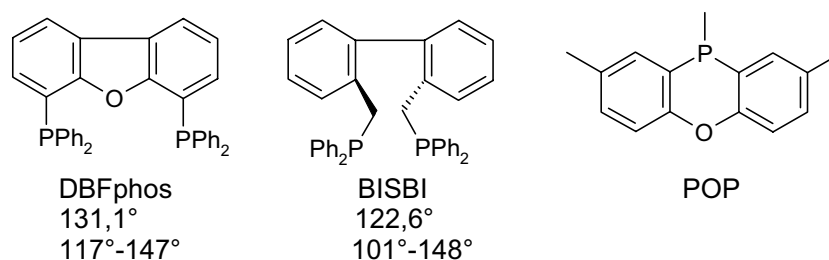
**Abb. 2.11:** XANTPHOS und Verwandte mit unterschiedlichen natürlichen Bisswinkeln

In den meisten Fällen koordiniert der Sauerstoff nicht am Metall, außer bei der Verwendung kationischer Komplexe. Durch die Koordination des Sauerstoffatoms an einen kationischen Komplex werden deutlich größere P-M-P-Winkel von ca. 165° erreicht. Die Ether-Gruppe verhindert die Metallierung. Die in Abb. 2.11 gezeigten Liganden wurden bei der rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt.

In [14] wird unter Verwendung der Ergebnisse von [49] und [50] berichtet, dass die Selektivität zum n-Aldehyd mit größer werdendem Bisswinkel steigt. Das l:b-Verhältnis nimmt in der angegebenen Reihe bis NIXANTPHOS zu. Bei der Verwendung von BENZOXANTPHOS wird das l:b-Verhältnis wieder kleiner. Dies könnte durch den, im Vergleich zu den anderen Liganden, kleineren Flexibilitätsbereich erklärt werden.

Die Isomerisierungsrate ist bei allen Liganden ähnlich, es wurde keine Hydrierung beobachtet. Allerdings kann kein Zusammenhang zwischen Bisswinkel und dem ee:ea-Verhältnis beobachtet werden. Außer bei HOMOXANTPHOS wird bei allen Liganden das ee-Isomer bevorzugt.

Kranenburg [49] gibt an, dass der natürliche Bisswinkel des Liganden einen Einfluss auf die Selektivität zum linearen Aldehyd hat. Neben dem P-M-P-Winkel spielt der Flexibilitätsbereich eine wichtige Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass bei relativ starren zweizähligen Phosphinen mit großen natürlichen Bisswinkeln (DBFphos, Abb. 2.12) die Chelatbildung nicht mehr möglich ist, so dass sich der Ligand wie ein Monophosphin verhält. Dies führt zu deutlich geringerer Selektivität bezüglich des linearen Aldehyds und einem kleinen l:b-Verhältnis. Ein zu großer Flexibilitätsbereich, wie z. B. bei dem Liganden BISBI führt bei höheren Reaktionstemperaturen zu einem hohen l:b-Verhältnis, aber zu einer geringeren n-Selektivität. Dies lässt sich durch die steigende Isomerisierungsaktivität des Katalysators erklären. Bei niedrigeren Temperaturen ist dieser Effekt nicht so gravierend.



**Abb. 2.12:** DBFphos und BISBI mit Bisswinkel und Flexibilitätsbereich; Phenoxaphosphino-Gruppe (POP)

Van der Veen [50] beobachtet keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Bisswinkel und Selektivität zum n-Aldehyd. Das ee:ea-Verhältnis ist nicht entscheidend bei der Regio-selektivität. Durch die Erhöhung der Raumerfüllung um das Rhodiumatom wird die Bildung des linearen Alkyl-Komplexes bevorzugt, da bei der linearen Koordination an das Metallzentrum weniger Platz benötigt wird, als bei der Koordination eines Alkens mit interner Doppelbindung.

Bronger [51] führte ebenfalls Versuche zur Hydroformylierung von 1-Octen u. a. mit den in Abbildung 2.11 dargestellten XANTPHOS-Derivaten durch. Allerdings wurden die PPh<sub>2</sub>-Gruppen durch Phenoxaphosphino-Gruppen (POP) ersetzt (Abb. 2.12). Es wurde ein geringer Einfluss des natürlichen Bisswinkels auf die Selektivität zum n-Aldehyd beobachtet. Mit größer werdendem Bisswinkel (bis 125°) nimmt das l:b-Verhältnis und die Isomerisierung zu internen Octenen zu. Dadurch bleibt die Selektivität zum linearen Aldehyd relativ konstant.

Die Zunahme des 1:b-Verhältnisses wird darauf zurückgeführt, dass bei dem iso-Alkyl-Komplex mit steigendem Bisswinkel die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung gegenüber der CO-Insertion stärker bevorzugt ist. Das 1:b-Verhältnis erhöht sich mit steigender Isomerisierungsrate.

Die elektronischen Eigenschaften von Diphosphinen sind eng mit den sterischen verbunden. Ihr Einfluss auf die Hydroformylierungsreaktion wurde ebenfalls untersucht. Es wird angenommen, dass eine geringe Basizität zu einem höheren n/iso-Verhältnis führt [53][54]. Dies bedeutet, dass das 1:b-Verhältnis bei der Verwendung von Phosphiten höher sein sollte als beim Einsatz von Phosphinen.

Sterisch anspruchsvolle Monophosphite zeigen eine hohe Reaktivität bei der Hydroformylierung von sterisch gehinderten Alkenen, z. B. von 1,2- und 2,2-Dialkylalkenen. Der große Raumwinkelwinkel verhindert, dass ein zweites Phosphitmolekül in die Koordinationssphäre des Metalls eintritt. Am Rhodium befinden sich unter Hydroformylierungsbedingungen ein Monophosphit- und zwei Carbonylliganden. An diesem elektronenarmen Metallzentrum wird die CO-Dissoziation und somit auch die Alken-Insertion in die Rh-H-Bindung erleichtert, daraus resultiert eine hohe Reaktivität. In den meisten Fällen wird die Isomerisierung, die bei der selektiven Bildung der n-Aldehyde von großer Bedeutung ist, vernachlässigt.

Eine weitere Steigerung der n-Selektivität bei der Hydroformylierung von 1-Alkenen lässt sich durch den Übergang von Monophosphiten zu chelatisierenden Diphosphiten erreichen. Von besonderem Interesse sind hierbei Diphosphite mit Bisphenol-Brücken (Abb. 2.13).

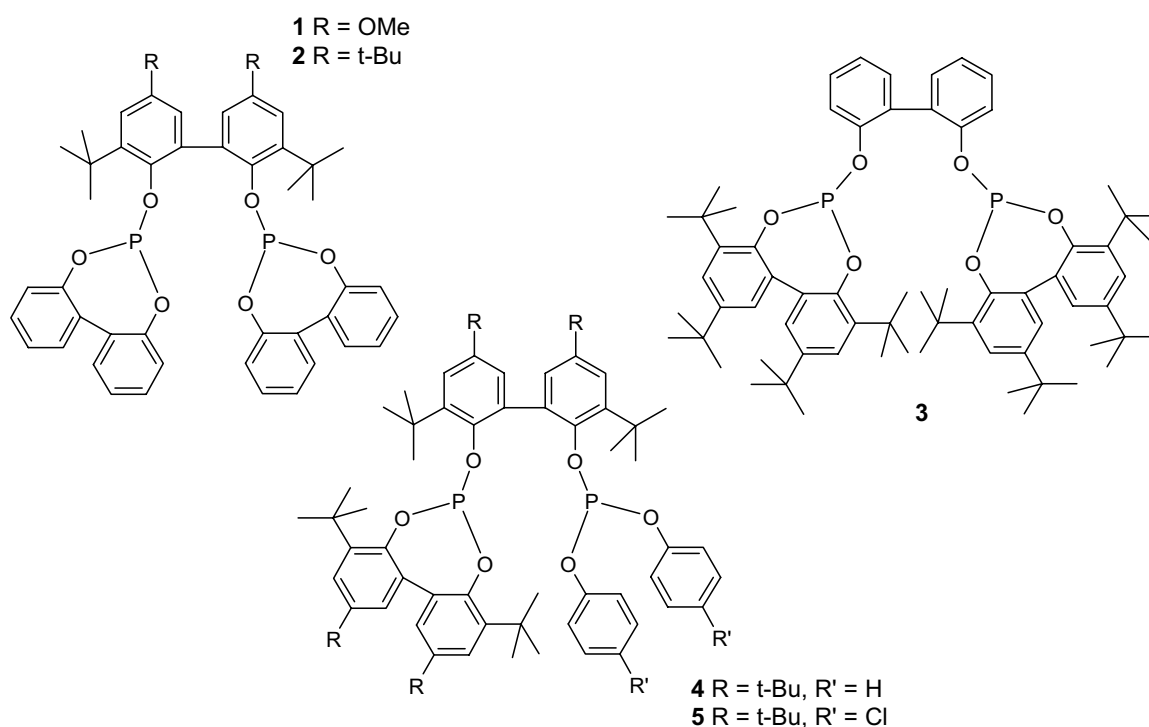


Abb. 2.13: Diphosphitliganden mit Bisphenol-Linkern

Die Selektivität zum n-Aldehyd hängt von der Brückenlänge und der Struktur des Liganden ab. Der Zusammenhang zwischen Bisswinkel und Selektivität wird hier ebenfalls diskutiert. Allgemein wirken sich sterisch anspruchsvolle Bisphenol-Brücken (Abb. 2.13 **1**, **2**, **4**, **5**) positiv auf die Bildung des n-Aldehyds [14][55] aus. Außerdem sind Bisphenol-Brücken im Vergleich zu Alkyl-Linkern relativ steif und besitzen somit einen kleinen Flexibilitätsbereich. Analog zu den Diphosphinen wird bei Diphosphiten die hohe Selektivität der hohen Raumerfüllung und somit der bevorzugten Bildung des n-Alkyl-Komplexes zugeschrieben [56].

Bei der Hydroformylierung von 1-Octen in Gegenwart des Liganden **1** (BIPHEPHOS, Abb. 2.13) wird eine Selektivität zu Nonanal von 82 % erreicht. Die restlichen 18 % sind Stellungs-isomere der Doppelbindung. Die Bildung verzweigter Aldehyde wird nicht beobachtet [55]. Bei Diphosphitliganden mit weniger sterisch anspruchsvollen Bisphenol-Brücken ist die Reaktionsrate zwar höher; allerdings liegt die Selektivität bezüglich des n-Aldehyds niedriger. Ähnliche Effekte werden beim Einsatz von raumerfüllenden Liganden mit größerem Flexibilitätsbereich erreicht. Zudem sind Diphosphite meist unreaktiver bei der Umsetzung interner Alkene als Monophosphite.

Neben monometallischen Komplexen ( $H_xM_y(CO)_zL_n$ ) werden homo- und heterometallische, phosphorverbrückte oder ligandmodifizierte Cluster verwendet. Untersuchungen haben gezeigt, dass sie sich häufig zu einer katalytisch aktiven Spezies zersetzen [57][58]. Garland beschrieb [59], dass sich Verbindungen wie  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $CoRh(CO)_7$ , oder  $Co_2Rh_2(CO)_{12}$  unter Hydroformylierungsbedingungen zu der aktiven Spezies  $HRh(CO)_3$  umsetzen. Der Vorteil dieser Cluster liegt in der 2 bis 3 mal schnelleren Bildung des katalytisch aktiven Spezies im Vergleich zu monometallischen Precursoren. Bei bimetallicen Katalysatoren kann hingegen ein synergetischer Effekt beobachtet werden [60][61].

### 2.4.2 Katalysezyklus der Hydroformylierung

In der folgenden Abbildung (2.14) ist der allgemeine Katalysezyklus in Gegenwart eines chelatisierenden Liganden nach Wilkinson [62][63][64] dargestellt.

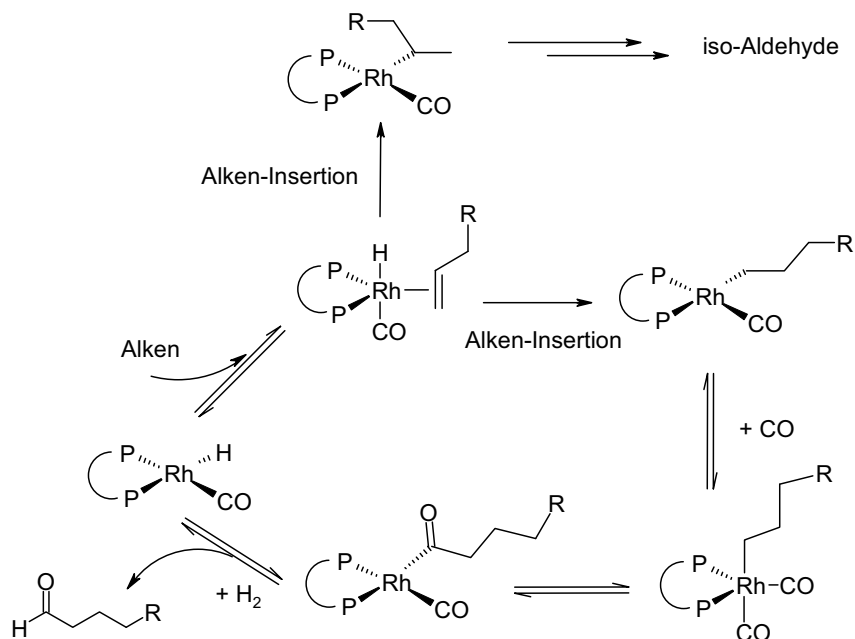


Abb. 2.14: Mechanismus der Hydroformylierung nach Wilkinson

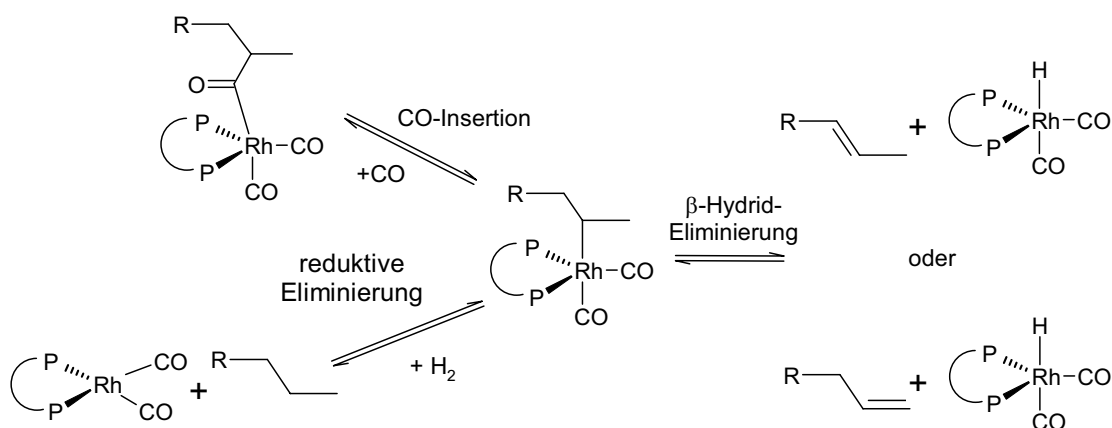
Der regioselektivitätsbestimmende Schritt ist die irreversible Insertion des Alkens in die Rh-H-Bindung des Katalysatorkomplexes [65].

Casey und Petrovich [66] untersuchten die rhodiumkatalysierte Deuteroformylierung von 1-Hexen in Gegenwart von chelatisierenden Diphosphinliganden. Es zeigte sich, dass die Irreversibilität bzw. die Reversibilität der Alken-Insertion vom verwendeten Diphosphin abhängt. Der Einsatz von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DIPHOS) führt z. B. zu einer irreversiblen Insertion des Alkens, d. h. die Alkyl-Komplexe reagieren direkt zum Aldehyd weiter. In Gegenwart von BISBI hingegen (vgl. Abb 2.12) konnte beobachtet werden, dass sich die n-Alkyl-Spezies direkt zum Aldehyd umsetzt. Der iso-Alkylkomplex reagiert wieder zu 75 % zum  $\pi$ -Komplex zurück und nur 25 % bilden sogleich den iso-Aldehyd.

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in Gegenwart des chelatisierenden Diphosphitliganden BIPHEPHOS (Abb. 2.13 1) [28] zeigte, dass die Alken-Insertion reversibel und nicht bestimmend für die Regioselektivität ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Anlagerung des Alkens an das Metall und somit die Bildung des  $\sigma$ -Komplexes nicht der entscheidende Schritt ist.

Der  $\sigma$ -Komplex kann auf drei verschiedenen Wegen weiterreagieren (Abb. 2.15). In der folgenden Abbildung ist zur Vereinfachung nur der iso-Alkyl-Komplex dargestellt.



**Abb. 2.15:** Reaktionsmöglichkeiten des  $\sigma$ -Komplexes

Durch die CO-Insertion wird letztlich der Aldehyd erhalten. Bei der reduktiven Eliminierung entsteht das entsprechende Alkan. Die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung führt zur Bildung des Alkens. Hierbei kann sich die Doppelbindung entweder in der Ausgangsposition befinden oder um eine Position verschoben. Welcher dieser Schritte bevorzugt ist, hängt von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur), dem eingesetzten Liganden und dem Substrat und somit von der Reversibilität der einzelnen Teilschritte ab.

Bei Liganden, die ein hohes l:b-Verhältnis erreichen können, ist die Komplexbildungskonstante der n-Alkyl-Spezies größer als die des iso-Alkyl-Komplexes. Bei sterisch anspruchsvollen Liganden ist der n-Alkyl-Komplex stabiler als iso-Alkyl-Komplexe. Da die Alkyl-Komplexe thermodynamisch instabil sind, ist die Reversibilität stark temperaturabhängig.

Geringe CO-Drücke bzw. die Stofftransportlimitierung bezüglich CO wirkt sich positiv auf die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung aus. Bei ausreichend hohem CO-Druck wird der Einschub des Kohlenmonoxids und somit die Bildung der Aldehyde bevorzugt. Als Nebenprodukte werden in den meisten Fällen Hydrierungsprodukte beobachtet.

Bei der reduktiven Eliminierung des Aldehyds aus dem Katalysatorkomplex ist nicht geklärt, ob das Produkt durch die Anlagerung eines Wasserstoffmoleküls freigesetzt wird oder ob es sich um eine binukleare reduktive Eliminierung handelt.

Die Desaktivierung der eingesetzten Katalysatoren und der Selektivitätsverlust sind ebenfalls von großer Bedeutung und können häufig auf die Zersetzung der Liganden zurückgeführt werden. Welche Mechanismen hierbei eine Rolle spielen wird in der Literatur diskutiert [45].



Mögliche Reaktionen sind die Orthometallierung, die nur bei einigen Liganden eine Rolle spielt, die oxidative Addition von Rhodium in die P-C-Bindung bei Phosphinliganden und die Bildung zwei- oder mehrkerniger Komplexe bei Phosphin- und Phosphitliganden [61][15]. Die genaue Struktur der Liganden hat einen großen Einfluss auf die thermische Stabilität und Hydrolyseempfindlichkeit und somit auch auf die Desaktivierungsmechanismen. Bei der Hydroformylierung in Gegenwart von Phosphiten können die Liganden unter Addition der gebildeten Aldehyde zu Phosphonaten reagieren [67].

Zudem werden störende Verunreinigungen der Edukte betrachtet [15]. Beispielsweise ist bekannt, dass die Anwesenheit von Dienen und Trienen bei der Hydroformylierung von Monoenen stört, da die konjugierten Isomere den Katalysator blockieren können.

### 2.4.3 Industrielle Verfahren

Die unterschiedlichen Verfahren zur Hydroformylierung erreichten im Jahre 1997 eine weltweite Kapazität von 6,5 Mio. t/a [10].

Das erste industrielle Hydroformylierungsverfahren basierte auf einem Cobaltcarbonylkatalysator (Precursor  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , aktive Form  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ) und wurde bei der BASF und der Ruhrchemie durchgeführt [45][6]. Bei Temperaturen zwischen 110-180°C und einem Synthesegasdruck von 200-350 bar bilden sich hauptsächlich Aldehyde mit einem l:b-Verhältnis zwischen 2-4. In geringem Maße findet die Hydrierung zum Alkan statt [11].

Beim Shell-Verfahren wird der Cobaltkatalysator durch Phosphinliganden modifiziert. Bei Temperaturen von 160-200 °C, Synthesegasdrücken von 50-150 bar und einem l:b-Verhältnis von 7-9 bilden sich Alkohole. Die relativ hohe Hydrierungsaktivität des Katalysators wird nicht nur durch die Bildung der Alkohole deutlich, sondern ebenfalls durch die Hydrierung des eingesetzten Olefins zum Alkan (ca. 15 %) [45][6][11]. Nach der Einführung der Rhodiumkatalysatoren verloren die Cobalt-Verfahren an Bedeutung, werden aber auch heute noch durchgeführt. Im Jahre 1980 wurden weniger als 10 % der Oxo-Produkte rhodiumkatalysiert hergestellt, im Jahre 1995 waren es bereits ca. 80 % [61].

Ein weiteres wichtiges Verfahren ist der von Union Carbide, Davy Powergas und Johnson-Matthey durchgeführte LPO-Prozess (low pressure oxo). Hierbei wird ein Triphenylphosphin modifizierter Rhodiumkatalysator (Precursor  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ , aktive Form  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ) verwendet. Dieser Prozess zeichnet sich durch die deutlich mildereren Reaktionsbedingungen und dem relativ hohen l:b-Verhältnis von ca. 11,5 im Vergleich zu den bereits vorgestellten Verfahren aus. Bei einer Reaktionstemperatur zwischen 60 und 125 °C und einem geringen

Synthesegasdruck von 7-50 bar bilden sich mit einer hohen Selektivität ( $C_4 >90\%$ ) die Aldehyde. Hydrierung findet nur in sehr geringem Maße ( $<1\%$ ) statt.

Der Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozess (RCH-RP) ist ein Niederdruckverfahren, das die Zweiphasentechnik nutzt. Der Rhodiumkatalysator (Precursor  $[RhCl(1,3-cod)]_2$ ) wird durch den Triphenyltrisulfonat-Liganden (TPPTS) wasserlöslich (aktive Form  $HRh(CO)(TPPTS)_3$ ) [45][68]. Die Reaktion findet zwischen der wässrigen Katalysatorphase und der organischen Eduktphase statt. Anschließend wird die Katalysatorphase abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt [6]. Die Reaktion verläuft bei  $110-130^\circ C$  und einem Synthesegasdruck von 40-60 bar, es wird ein relativ hohes l:b-Verhältnis  $>19$  erreicht. Das wichtigste Einsatzolefin ist das Propen. Die Ruhrchemie in Oberhausen produziert mit dem RCH-RP über 300 000 t Butanal im Jahr [11][69]. Allerdings beschränkt sich dieses Verfahren wegen des Einsatzes einer wässrigen Katalysatorphase auf die Umsetzung kurzkettiger Olefine. Langkettige Olefine eignen sich aufgrund ihrer begrenzten Löslichkeit nicht.

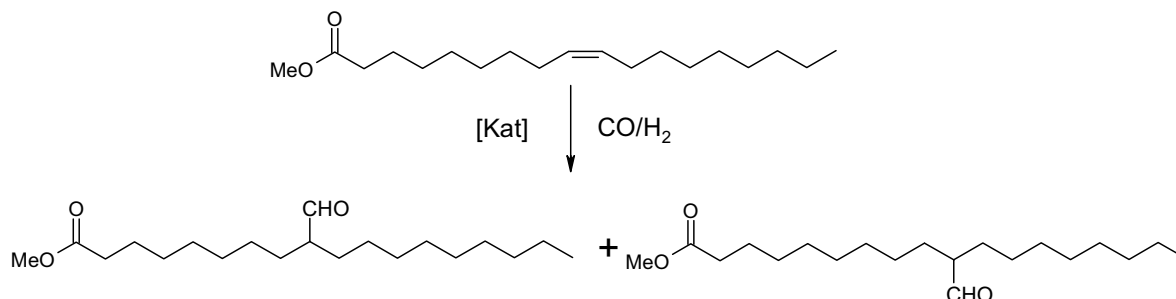
### 2.4.4 Hydroformylierung von Fettstoffen

Die Hydroformylierung von Fetten bzw. Fettstoffen wie z. B. Ölsäuremethylester wurden Ende der sechziger, Anfang der siebziger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts untersucht. Im Jahre 1969 berichtete Frankel [69] von der Hydroformylierung ungesättigter Fettsäureester (Ölsäuremethylester, Linolsäuremethylester, Linolensäuremethylester) mit Cobaltcarbonylen ( $Co_2(CO)_8$ ). Bei relativ harten Reaktionsbedingungen (ca. 250-300 bar Synthesegas,  $>100^\circ C$ ) und einem  $H_2:CO$ -Verhältnis von 2:1 entstehen als Hauptprodukte verzweigte und lineare Alkohole. Zudem konnten geringe Mengen der isomeren Aldehyde beobachtet werden. Bei einem  $H_2:CO$ -Verhältnis von 1:1 und Temperaturen über  $160^\circ C$  bilden sich ebenfalls hauptsächlich die Alkohole.

Bei niedrigeren Temperaturen werden die Aldehyde als Hauptprodukte erhalten. Konjugierte Diene lassen sich in Gegenwart eines Cobaltcarbonyl-Katalysators nur zu den Monoformylprodukten umsetzen [70]. Bei Substraten mit isolierten Doppelbindungen bilden sich geringe Mengen der Diformylderivate.

Zur Hydroformylierung von Fettstoffen wurden auch geträgerte ( $Al_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , Aktivkohle) Rhodiumkatalysatoren in Gegenwart von Triphenylphosphin und -phosphit eingesetzt [71][72][73][74]. Bei der Verwendung eines Synthesegasgemisches mit einem  $H_2:CO$ -Verhältnis von 1:1 bilden sich bei mildereren Reaktionsbedingungen (30-140 bar) und hohen Umsätzen ( $>80\%$ ) als Hauptprodukte die Aldehyde.

Im Falle des Ölsäuremethylesters erhält man fast ausschließlich die beiden Isomere 9- und 10-Formyl-Octadecansäuremethylester (9- und 10-Formyl-Stearinsäuremethylester) [70]. Es findet keine Isomerisierung der Doppelbindung statt. Die Alkohole treten nur als Nebenprodukte auf.



**Abb. 2.16:** Isomerisierungsfreie Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

Als Fettstoffe dienten u. a. Ölsäuremethylester, Safloröl, Linol- und Linolensäuremethylester. Bei dem zweifach ungesättigten Linolensäurederivaten entstehen in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern Mono- oder Diformyl-Produkte.

Neben geträgerten Katalysatorvorstufen können auch lösliche Rhodiumverbindungen ( $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ) in Gegenwart von Triphenylphosphin oder -phosphit eingesetzt werden [70] [75][76]. Die Hydroformylierung von Sojaöl, Safloröl, Leinöl, Ölsäuremethylester und Linolensäureethylester erfolgte bei 70-130 °C und einem Synthesegasdruck von 40-115 bar ( $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ ). Nach 2-5 h wird in den meisten Fällen eine quantitative Ausbeute an Aldehyden erreicht. Als Nebenreaktionen wurden cis-trans-Isomerisierung, Konjugation und Hydrierung beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion in Abwesenheit von Triphenylphosphit 2-3 mal langsamer verläuft als mit Triphenylphosphin.

Außerdem wurden sterisch anspruchsvolle Liganden, wie z. B. der Ligand Tris-(2-tert-butyl-4-methylphenyl)-phosphit, bei der Hydroformylierung von Ölsäure- und Linolensäuremethylester eingesetzt [77]. Bei Temperaturen von 80-100°C und Synthesegasdrücken zwischen 20 und 80 bar wird ein Umsatz an Ölsäuremethylester von 85-90 % erreicht. Bei den Hauptprodukten handelt es sich um 9- und 10-Formyl-Octadecansäuremethylester. Zudem wurde cis-trans-Isomerisierung beobachtet. Die Verwendung von technischem Ölsäuremethylester führt durch den relativ hohen Gehalt an Linolensäuremethylester zu niedrigeren Umsätzen und Reaktionsraten. Die Doppelbindungen des Linolensäuremethylester konjugieren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen und die sich bildenden  $\pi$ -Allyl-Rhodium-Komplexe blockieren den Katalysator.

Neben den Fetten, Fettsäuren und Fettsäureestern wurde auch Oleylalkohol als Substrat eingesetzt. Die Produkte und Zwischenprodukte werden zur Herstellung von Weichmachern, Urethanschäumen und Schmiermitteln verwendet. Bei der Hydroformylierung werden teure Katalysatoren eingesetzt, daher ist ein Recycling ebenfalls von Interesse.

Die Ruhrchemie [78] patentierte die Hydroformylierung von Oleylalkohol in Gegenwart eines mit sulfonierten Phosphinen modifizierten Rhodiumkatalysators. Als Gegenionen der Sulfonatgruppen wurden Ammoniumionen mit langen Alkylketten (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) eingesetzt. Zur Rückgewinnung wird der wasserunlösliche Katalysator durch Kationentausch in die wässrige Phase überführt.

Eine weitere Möglichkeit ist die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Oleylalkohol in einem nicht wässrigen Zweiphasensystem. Die erste Phase besteht aus Heptan und dem darin gelösten Substrat. Die zweite Phase bildet der Katalysator bzw. der Octyl-polyglycol-phenylen-phosphit-Ligand. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt ca. 60 % [79].

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung wurde ebenfalls in einem temperaturgesteuerten Zweiphasensystem durchgeführt [80]. Als Ligand wurde Ph<sub>2</sub>P[p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>25</sub>OH] (PETPP) eingesetzt. Der Katalysator befindet sich in der wässrigen Phase. Bei einem Synthesegasdruck von 50 bar und einer Reaktionstemperatur von 140 °C wird nach 6 h eine Ausbeute von 81 % erreicht.

## **2.5 Isomerisierende Hydroformylierung**

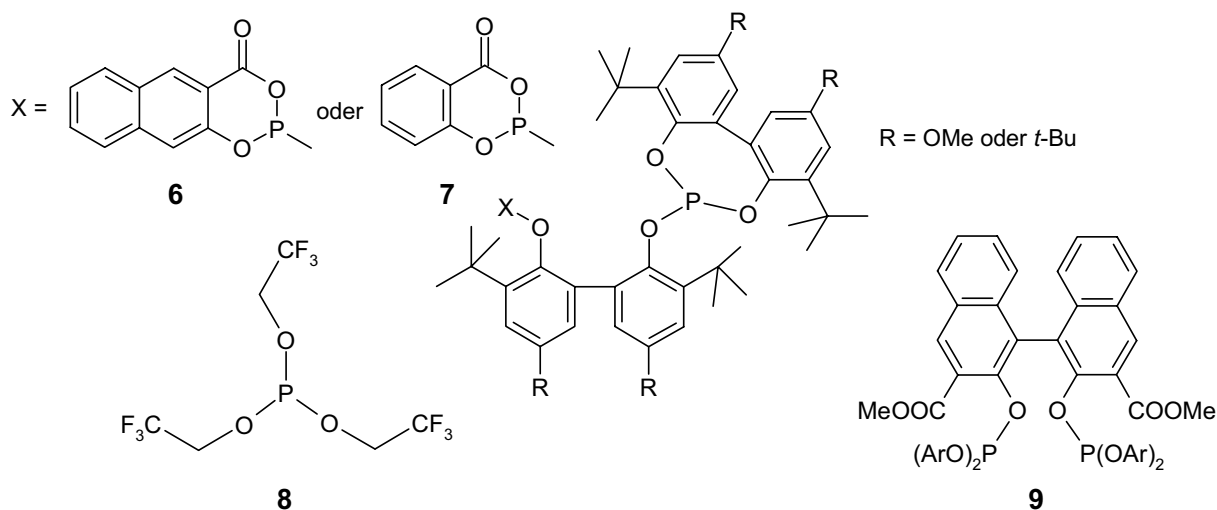
Die Umsetzung interner Olefine zu linearen Aldehyden ist eine Herausforderung bei der Hydroformylierung. Aus industrieller Sicht ist diese Reaktion besonders interessant, da sie die Gewinnung eines einheitlichen Produktes aus einem isomeren Olefingemisch ermöglicht. Die Übertragung dieser Umsetzung auf nachwachsende Rohstoffe, wie z. B. Fettsäureester oder Fettalkohole, eröffnet eine neue Gruppe von Zwischenprodukten. Bei der isomerisierenden Hydroformylierung entstehen langkettige Moleküle mit verschiedenen funktionellen Gruppen an den Enden.

### **2.5.1 Katalysatoren für die isomerisierende Hydroformylierung**

Die isomerisierende Hydroformylierung stellt besondere Ansprüche an den Katalysator, da zunächst die interne Doppelbindung isomerisiert und anschließend selektiv die endständige Doppelbindung hydroformyliert werden muss. Um sicherzustellen, dass sich eine ausreichende Konzentration des thermodynamisch ungünstigen endständigen Isomers in der Reaktionsmischung befindet, muss die Isomerisierungsrate höher sein als die Reaktionsrate der Hydroformylierung. Der Katalysator sollte n-selektiv hydroformylieren. Die Alken-Insertion verläuft bei terminalen Alkenen deutlich schneller als bei internen Alkenen, zudem muss dieser Schritt in Bezug auf die iso-Alkyl-Komplexe reversibel sein. Um eine hohe Selektivität zum linearen Aldehyd zu erreichen, sollte bei dem n-Alkyl-Komplex die CO-Insertion gegenüber der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung bevorzugt sein. Der instabile iso-Alkyl-Komplex sollte hauptsächlich die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung durchlaufen [14][81]. Bei der Hydroformylierung von 1-Alkenen ist die n-Selektivität kein Hinweis auf die Isomerisierungsaktivität des Katalysators, sondern nur auf die Selektivität bezüglich der endständigen Hydroformylierung.

Geeignete Liganden für die isomerisierende Hydroformylierung sind sterisch anspruchsvoll und stark elektronenziehend. Eine hohe  $\pi$ -Acidität führt zu einer höheren Dissoziationsrate der CO-Liganden.

Einer der ersten bei der isomerisierenden Hydroformylierung eingesetzten Liganden ist ein Monophosphit mit fluorierten aliphatischen Substituenten (Abb. 2.13 8). Mitsubishi, DSM, Dupont und die UCC [82][83][84] setzen sterisch sehr anspruchsvolle Diphosphite mit mehreren Aryl-Substituenten für die n-selektive Hydroformylierung kurz- bis mittelkettiger Alkene und ungesättigter Ester ein.



**Abb. 2.17:** Für die isomerisierende Hydroformylierung eingesetzte Liganden

Selent et al. [81][85] setzte für die isomerisierende Hydroformylierung von 2-Penten und einem Gemisch aus n-Octenen sterisch anspruchsvolle, stark elektronenziehende o-Acylphosphite ein (Abb. 2.17 6 und 7). Bei milden Reaktionsbedingungen ( $T = 120 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{CO:H}_2 (1:1)) = 20 \text{ bar}$ ) wurden mit beiden Substraten Umsätze von 93 - 100 % und Selektivitäten zu den linearen Aldehyden (n-Hexanal, n-Nonanal) zwischen 65 und 75 % erreicht.

Der Ligand BIPHEPHOS und der Acylphosphitligand 7 ( $R = \text{OMe}$ ) wurden bei der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen eingesetzt [86]. Bei einer Temperatur von  $125 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Synthesegasdruck von 20 bar werden mit dem Acylphosphitliganden 96 % Umsatz und eine Selektivität zum n-Nonanal von 87 % erreicht. Bei gleichen Reaktionsbedingungen ist in Gegenwart von BIPHEPHOS der Umsatz mit 82 % etwas geringer, allerdings liegt die Selektivität zum linearen Produkt mit 89 % geringfügig höher. Die rhodiumkatalysierte isomerisierende Hydroformylierung von 2-Penten wurden ebenfalls unter Verwendung von BIPHEPHOS durchgeführt [87]. Bei  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  werden 99 % des Eduktes umgesetzt und das l:b-Verhältnis beträgt  $>99:1$ .

Van der Veen et al. [88] setzt für die isomerisierende Hydroformylierung von trans-2- und trans-4-Octen XANTPHOS-Derivate ein. Bei einer Temperatur von  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Synthesegasdruck von 2 bar werden bei der Umsetzung von trans-2-Octen Umsätze von 22 %

und eine Selektivität bezüglich des n-Nonanals von 90 % erreicht. Beim Einsatz von trans-4-Octen beträgt der Umsatz maximal 67 %, die Selektivität zum linearen Produkt liegt mit 81 % etwas niedriger. Außerdem wurden Untersuchungen zur dualen Katalyse durchgeführt [89]. Hierbei wurden zur isomerisierenden Hydroformylierung von Butenen neben dem Rhodium-Triphenylphosphin-Katalysator Ruthenium- bzw. Nickel-Cokatalysatoren eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen [81] spielen bei der isomerisierenden Hydroformylierung ebenfalls eine wichtige Rolle. Hohe Reaktionstemperaturen erhöhen die Isomerisierungsraten. Niedrige CO-Drücke führen zu einer höheren Dissoziationsrate der CO-Liganden am Metall. Allerdings darf der CO-Druck nicht zu gering sein, da sonst die Hydroformylierung behindert wird.

### 2.5.2 Isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen

Obst [86] setzte BIPHEPHOS bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester ein. Bei einer Temperatur von 125 °C und einem Synthesegasdruck von 20 bar ( $\text{CO:H}_2 = 1:1$ ) werden nach 17 h 65 % Umsatz und eine Selektivität zum n-Aldehyd (18-Formyl-Octadecansäuremethylester) von 36 % erreicht. Als problematisch stellte sich der hohe Hydrierungsanteil (Ausbeute an Octadecansäuremethylester 24 %) heraus.

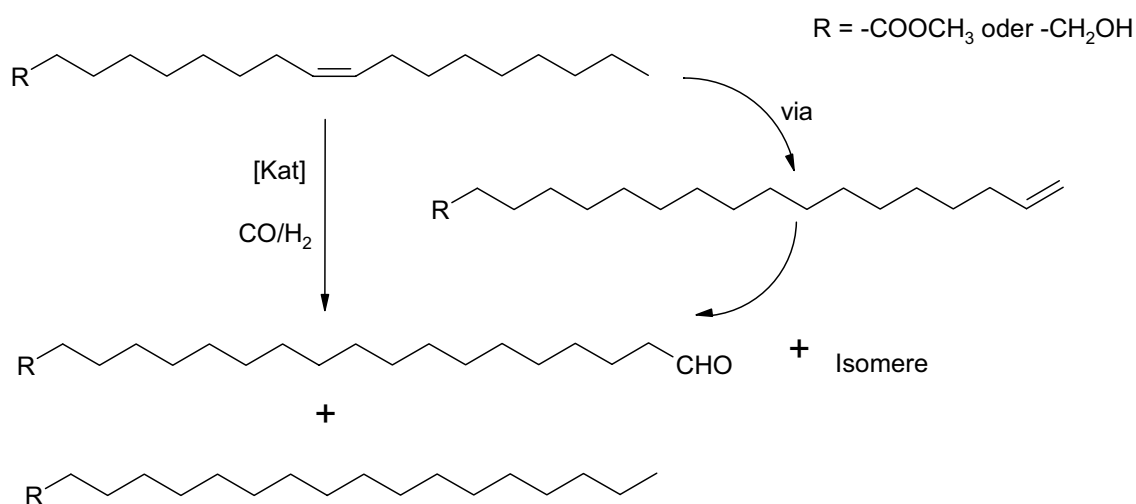
Durch die Optimierung der Reaktionsparameter ( $T = 115 \text{ °C}$ ,  $p(\text{CO:H}_2 = 13:7) = 20 \text{ bar}$ ,  $t = 17 \text{ h}$ ) konnte die Ausbeute an Octadecansäuremethylester auf 12 % reduziert werden, was mit einer Steigerung der Selektivität zum n-Aldehyd auf 39 % einhergeht. Allerdings sinkt bei diesen Reaktionsbedingungen der Umsatz auf 60 %. Auf der Grundlage von Vergleichsversuchen mit Crotonsäureethylester wurde der hohe Hydrierungsanteil auf Bildung des  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Isomers zurückgeführt. Da dieser nur noch hydriert und nicht mehr hydroformyliert werden kann.

Außerdem wurde die isomerisierende Hydroformylierung von Oleylalkohol in Gegenwart von Polyethertriarylphosphinoxiden untersucht [90]. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und einem Synthesegasdruck von 50 bar werden nach 6 h zwischen 60 und 78 % Umsatz erreicht. Die Ausbeute an isomeren Formyl-Octadecanolen beträgt ca. 76 %. Weitere Analysen ergaben, dass es sich bei 19 % der hydroformylierten Produkte um das 18-Formyl-Octadecanol handelt. Der Einfluss der Reaktionsparameter auf das l:b-Verhältnis wurde nicht betrachtet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Migration der Doppelbindung, zur isomerisierungsfreien Hydroformylierung und zur isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester und Oleylalkohol dargestellt. Besonders interessant ist der Vergleich der eingesetzten Substrate.

In der folgenden Abbildung ist die Reaktionsgleichung der isomerisierenden Hydroformylierung dargestellt. Die Mechanismen der Hydroformylierung sowie der Isomerisierung wurden bereits in den Kapiteln 2.4.2 und 2.3.2 besprochen.



**Abb. 3.1:** Reaktionsgleichung der isomerisierenden Hydroformylierung

Der Mechanismus der Hydroformylierung ist zwar grundsätzlich bekannt, aber viele Schritte sind noch nicht vollständig geklärt (Kap. 2.4.2). Zum besseren Verständnis der komplexen Vorgänge wurden bereits einige Untersuchungen [91] durchgeführt.

Von besonderer Bedeutung ist, welcher Schritt regioselektivitätsbestimmend ist. Häufig werden hierbei die Alken-Assoziation, die Alken-Insertion in die M-H-Bindung und die CO-Insertion in die Alkyl-M-Bindung diskutiert. In diesem Zusammenhang ist die Irreversibilität bzw. Reversibilität der einzelnen Schritte wichtig. Es ist nicht eindeutig geklärt, ob sowohl cis- als auch trans-Isomere des Olefins an der Reaktion teilnehmen oder ob die cis-konfigurierten Isomere bevorzugt umgesetzt werden [28]. Des Weiteren wird die Produktbildung durch reduktive Eliminierung diskutiert [92], da es sich hierbei um eine mono- oder binukleare Reaktion handeln kann.



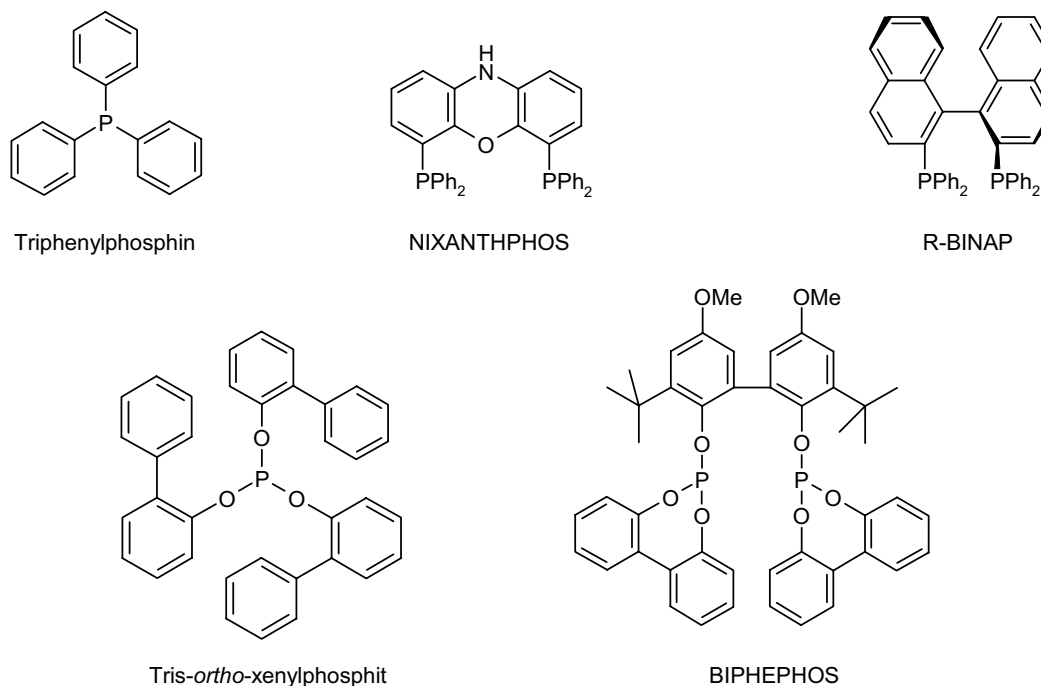
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen genauer untersucht werden. Hierzu muss die Migration der Doppelbindung sehr schnell verlaufen. Falls kein Isomer aufgrund einer funktionellen Gruppe oder aufgrund einer bestimmten Struktur des Substrates bevorzugt ist, verläuft die Isomerisierung ausgehend von der Ausgangsposition in beide Richtungen. Dies trifft vor allem bei langkettigen Substraten zu. Befindet sich die Doppelbindung am Kettenende, muss der Katalysator eine hohe Regio-selektivität bezüglich der endständigen Hydroformylierung besitzen. Die Hydroformylierung einer terminalen Doppelbindung verläuft deutlich schneller als die einer internen Doppelbindung [39].

Als Maß für die Regioselektivität des Katalysators bezüglich der endständigen Hydroformylierung wird zur Verdeutlichung in dieser Arbeit zwischen dem l:b-Verhältnis (linear:verzweigte Aldehyde) und dem n:i-Verhältnis unterschieden. Das n:i-Verhältnis wird als Verhältnis zwischen dem linearen (am 18. Kohlenstoffatom) und dem in Position 17 hydroformylierten Produkt definiert. Zu beachten ist, dass die Position 17 auch aus der Doppelbindungsstellung 16-17 heraus hydroformyliert werden kann.

Die Migration der Doppelbindung spielt bei der isomerisierenden Hydroformylierung eine entscheidende Rolle, daher soll sie genauer betrachtet werden. Hierbei werden die Einflüsse der unterschiedlichen Reaktionsparameter untersucht. Da die Isomerisierung eine Gleichgewichtsreaktion ist, soll die Isomerenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht untersucht werden. Bei der Verwendung des Ölsäuremethylesters können 16 und beim Oleylalkohol 17 Stellungsisomere der Doppelbindung unterschieden werden. Im Falle des Oleylalkohols kann neben der Migration der Doppelbindung Keto-Enol-Tautomerie auftreten. Untersuchungen zur rhodiumkatalysierten Isomerisierung von 1-Hepten und Octenen zeigten, dass zunächst cis-2-Hepten entsteht. Dieses wird sehr schnell zu trans-2-Hepten umgesetzt. Erst dann isomerisiert das 2-Hepten zu 3-Hepten. Die Triebkraft ist die Bildung der höchst substituierten Doppelbindung. Dies bedeutet bei der Isomerisierung von 1-Octen, dass trans-4-Octen nicht unbedingt das Hauptprodukt darstellt [6][39]. Die entstehenden Isomere bilden ein Gleichgewicht.

Nach den Ergebnissen zur Isomerisierung der Doppelbindung werden die Untersuchungen zur isomerisierenden Hydroformylierung und die Auswirkungen der Reaktionsparameter vorgestellt. Neben dem Einfluss des Substrates bzw. der funktionellen Gruppe und der eingestellten Reaktionsbedingungen, wie z. B. Temperatur und Synthesegasdruck, auf die Reaktion, spielen die Liganden eine wichtige Rolle.

Zunächst wurden mögliche Liganden für die isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen ausgewählt. In der folgenden Abbildung sind die entsprechenden Liganden dargestellt.



**Abb. 3.2:** Eingesetzte Liganden

Triphenylphosphin wurde bereits in Kombination mit unterschiedlichen Metallen und Co-katalysatoren zur Isomerisierung verschiedener Substrate eingesetzt [23][26][28]. Außerdem ist Triphenylphosphin einer der wichtigsten und am häufigsten verwendeten Liganden bei der Hydroformylierung.

NIXANTPHOS besitzt den größten Bisswinkel, im Vergleich zu den anderen XANTPHOS-Derivaten. Es wurde bereits bei der Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt [50] und zeigte das höchste 1:b-Verhältnis und eine Selektivität zum n-Aldehyd von 95 %. Zudem konnte die Isomerisierung der Doppelbindung beobachtet werden. Zur Überprüfung der Isomerisierungsaktivität wurde NIXANTPHOS bei den Untersuchungen zur Migration der Doppelbindung verwendet.

Das Diphosphin BINAP wird, wie bereits erwähnt (Kap. 2.3.3), im Rahmen der industriellen Doppelbindungsisomerisierung von Geranyldiethylamin eingesetzt; außerdem ist die Hydroformylierungsaktivität dieses Liganden bekannt.

Das Tris-*ortho*-xenylphosphit ist ein sterisch anspruchvolles Monophosphit; diese wurden bei der Hydroformylierung verzweigter Olefine verwendet. Einige könnten isomerisierende Eigenschaften besitzen.

Der Diphosphitligand BIPHEPHOS besitzt eine sterisch anspruchsvolle Bisphenol-Brücke. Diese Liganden besitzen eine hohe Isomerisierungsaktivität [81].

BIPHEPHOS wurde sowohl bei der Isomerisierung als auch bei der isomerisierenden Hydroformylierung eingesetzt [66][86][87][93].

In den folgenden Kapiteln werden jeweils die Ausbeuten der entsprechenden Produkte angegeben; auf die Angabe der Umsätze wird verzichtet. Streng genommen ist die cis-trans-Isomerisierung bereits als Umsatz zu betrachten. Es werden alle Nebenprodukte angegeben. Der Umsatz errechnet sich so aus der Summe der angegebenen Ausbeuten.

Im Folgenden sind die möglichen Reaktionen der verwendeten Edukte kurz zusammengefasst.

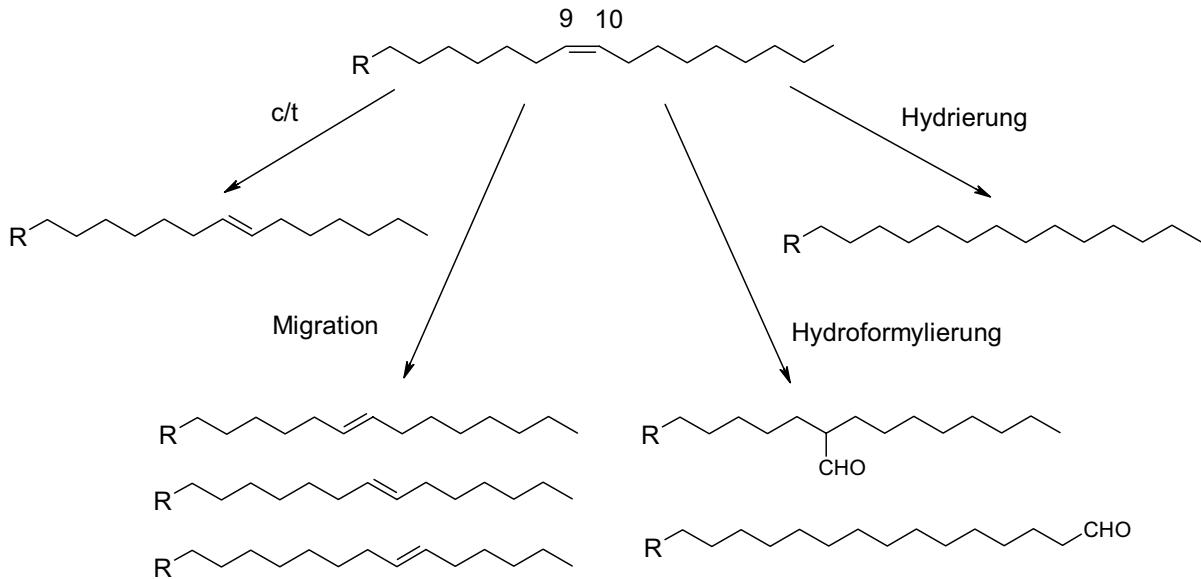


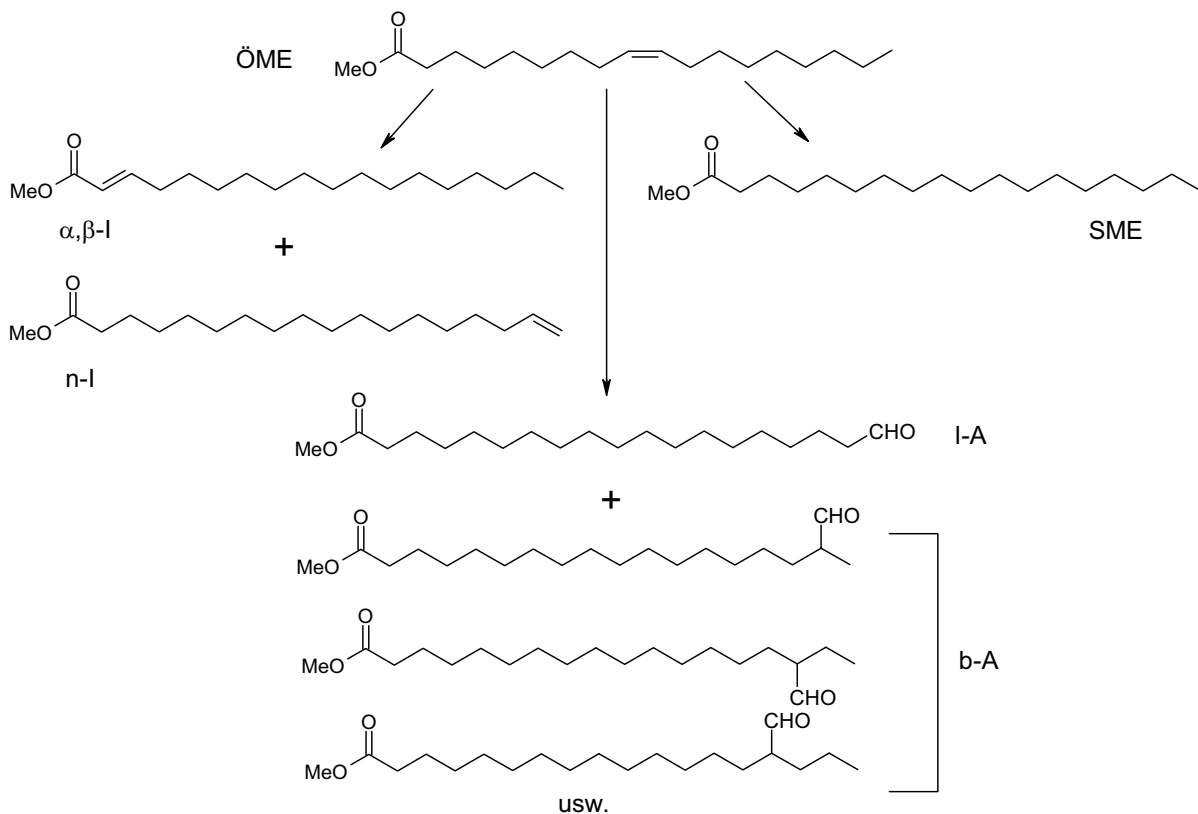
Abb. 3.3: Reaktionsmöglichkeiten der Edukte

Ölsäuremethylester und Oleylalkohol besitzen eine cis-konfigurierte Doppelbindung in 9-10 Position. Neben der cis-trans-Isomerisierung kann die Doppelbindung entlang der Kohlenstoffkette wandern. Zudem kann die Doppelbindung hydriert oder hydroformyliert werden.

### 3.1 Isomerisierung von Ölsäuremethylester

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung stellt die Migration einen wichtigen Schritt dar, da sich hierdurch das gewünschte Isomer für die Hydroformylierungsreaktion erst in ausreichender Menge bildet.

Zum besseren Verständnis der Isomerisierung wurde der Einfluss verschiedener Parameter untersucht. Da die Ergebnisse später auf die isomerisierende Hydroformylierung übertragen werden sollen, wurde in Gegenwart von Synthesegas gearbeitet [14]. Allerdings wurden nur sehr geringe Synthesegasdrücke (2 bar) verwendet, da die Hydroformylierung und die Hydrierung unterdrückt werden sollte. Der geringe Synthesegasdruck fördert die Isomerisierung, ermöglicht aber noch keine Hydroformylierung. Die reine Isomerisierung ist, wie bereits beschrieben, auch ohne Kohlenmonoxid nur in Gegenwart katalytischer Mengen Wasserstoff möglich. In der folgenden Abbildung sind die möglichen Produkte des Ölsäuremethylesters dargestellt.



**Abb. 3.4:** Mögliche Produkte und Nebenprodukte der Doppelbindungsisomerisierung von Ölsäuremethylester

Bei der Isomerisierung wandert die Doppelbindung entlang der Kohlenstoffkette. Es entstehen cis- und trans-Isomere. Als Grenzfälle bilden sich das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer ( $\alpha,\beta$ -I) und das

Isomer mit endständiger Doppelbindung (n-I). Da Synthesegas verwendet wird finden als Nebenreaktionen die Hydrierung der Doppelbindung zum Stearinsäuremethylester (SME; Octadecansäuremethylester) und die Hydroformylierung der Doppelbindung statt. Erfolgt die Hydroformylierung an der endständigen Doppelbindung, so erhält man den linearen Aldehyd (l-A; 18-Formyl-Octadecansäuremethylester). Befindet sich die Doppelbindung hingegen innerhalb der Kohlenstoffkette, bilden sich isomere verzweigte Aldehyde (b-A). Die Hydroformylierung der Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Position erfolgt allerdings nicht.

### 3.1.1 Variation des Liganden

Die Isomerisierung von Ölsäuremethylester (ÖME) wurde in Gegenwart der in Abbildung 3.2 dargestellten Liganden durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse zusammengefasst. Als Maß für die Isomerisierung werden die Ausbeuten an dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomer und der Spezies mit der endständigen Doppelbindung angegeben, da die beiden Spezies die Grenzfälle darstellen. Die Ausbeuten aus den Hydrierungs- und Hydroformylierungsreaktionen werden ebenfalls angegeben. Die gebildeten Aldehyde geben Auskunft über die Isomerisierung.

**Tab. 3.1:** Variation der Liganden bei der Isomerisierung von Ölsäuremethylester

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, 0,5 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. ÖME,  
Rh:P = 1:10, p = 2 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125°C, t = 16 h.

Ligand	Ausbeute				
	SME [%]	$\alpha,\beta$ -I [%]	n-I [%]	l-A [%]	b-A [%]
BIPHEPHOS	4	4	2	1	2
Triphenylphosphin	0	0	0	0	0
NIXANTPHOS	1	0	0	0	4
Tris- <i>ortho</i> -xenylphosphit	2	0	0	0	0
R-BINAP	0	0	0	0	2

Bei der Verwendung von Tris-*ortho*-xenylphosphit findet in geringem Maße Hydrierung statt. Die Migration der Doppelbindung wurde nicht beobachtet. Dies könnte auf den sehr großen sterischen Anspruch des Liganden zurückzuführen sein. Befinden sich zwei Phosphorliganden am Metall könnte die Koordination des Substrates behindert sein.

Die Liganden Triphenylphosphin und NIXANTPHOS führen zur Entstehung von verzweigten Aldehyden (b-A).

Hierbei handelt es sich hauptsächlich um die 9- und 10-Formyl-Octadecan-säuremethylester. Bei beiden Liganden wird die Bildung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten und des endständigen Isomers nicht beobachtet, dennoch findet die Migration der Doppelbindung über wenige Kohlenstoffatome hinweg statt. Es lassen sich drei Stellungsisomere der Doppelbindung nachweisen.

In Gegenwart des Diphosphins R-BINAP erfolgt keine Migration der Doppelbindung. Es entstehen geringe Mengen verzweigter Aldehyde und zwar der 9- und 10-Formyl-Octadecan-säuremethylester.

Bei den Versuchen mit BIPHEPHOS wird das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer mit einer Ausbeute von ca. 4 % und das Isomer mit der endständigen Doppelbindung mit einer Ausbeute von 2 % gebildet. Zudem können die 14 weiteren Stellungsisomere der Doppelbindung im Chromatogramm nachgewiesen werden. Bei der als Nebenreaktion stattfindenden Hydroformylierung entstehen sowohl das lineare (l-A) als auch verzweigte Aldehyde (b-A). Hierbei werden alle möglichen Stellungen der Formyl-Gruppe beobachtet. Hauptsächlich bilden sich die 9-, 10- und 18-Formyl-Octadecansäuremethylester.

Der Mechanismus der Reaktionssequenz aus Isomerisierung und Hydroformylierung wurde bereits in der Literatur untersucht [28]. Durch in situ NMR-Spektroskopie unter 20 bar Synthesegas konnte gezeigt werden, dass sich der aktive Komplex  $\text{Rh}(\text{BIPHEPHOS})(\text{CO})_2\text{H}$  bildet und sofort eine schnelle Isomerisierung des Alkens einsetzt. Erst wenn eine bestimmte Konzentration der katalytisch wirksamen Katalysator-Spezies bei einer ausreichenden Menge Synthesegas in der Mischung vorhanden ist, setzt die Hydroformylierung ein. Die Isomerisierung verläuft nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Wie bereits erwähnt, wird die Insertion des Alkens als regioselektivitätsbestimmender Schritt diskutiert [28]. Eine Isomerisierung kann aber nur stattfinden, wenn die Insertion des Alkens und somit die Bildung des Alkyl-Komplexes reversibel ist.

Die Untersuchung der Einflüsse der Reaktionsbedingungen erfolgte mit dem Liganden BIPHEPHOS, da dieser die besten Ergebnisse bezüglich der Isomerisierung erreicht.

Die Isomerisierung der Doppelbindung ist eine Gleichgewichtsreaktion, daher wurde die erreichbare Isomerenverteilung untersucht.

### 3.1.2 Isomerenverteilung

Zur Bestimmung der Isomerenverteilung des Ölsäuremethylesters wurden Langzeitversuche mit den in Tabelle 3.1 angegebenen Reaktionsparametern in Gegenwart von BIPHEPHOS durchgeführt. Die Probennahme erfolgte in regelmäßigen Abständen.

Nach einer Reaktionszeit von 16 h änderte sich die Verteilung der Isomere nicht mehr, allerdings wurde die weitere Zunahme der Hydrierungs- und Hydroformylierungsprodukte beobachtet. Dies bedeutet, dass der Katalysator nach 16 h noch aktiv war. Die Reaktion wurde nach 48 h abgebrochen. Zur Untersuchung der Stellung der Doppelbindung innerhalb der Kohlenstoffkette mittels GC-MS, wurden die destillativ gereinigten isomeren Octadecensäuremethylester mit Dimethyldisulfid (vgl. Kap. 5.5.2) derivatisiert.

Bei der Produktverteilung spielt sowohl die kinetische als auch die thermodynamische Kontrolle eine Rolle [39]. In der folgenden Tabelle ist die erhaltene Isomerenverteilung zusammengefasst.

**Tab. 3.2:** Stellungen der Doppelbindung innerhalb der Kohlenstoffkette bei Octadecensäuremethylester

<b>Stellung</b>	<b><math>\alpha,\beta</math></b>	<b>3,4</b>	<b>4,5</b>	<b>5,6</b>	<b>6,7</b>	<b>7,8</b>	<b>8,9</b>	<b>9,10</b>
<b>Anteil [%]</b>	4	<1	2	6	8	9	9	10
<b>Stellung</b>	<b>10,11</b>	<b>11,12</b>	<b>12,13</b>	<b>13,14</b>	<b>14,15</b>	<b>15,16</b>	<b>16,17</b>	<b>17,18</b>
<b>Anteil [%]</b>	9	8	8	8	7	5	5	2

Im erreichten Gleichgewicht ist das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer nur in geringen Mengen (4 %) vorhanden. Es wird bei der Derivatisierung mit Dimethylsulfid nicht umgesetzt und verbleibt unverändert in der Mischung. Trotz der Stabilisierung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomers durch Konjugation der Doppelbindungen ist diese Spezies, im Vergleich zu den anderen Isomeren, nicht deutlich bevorzugt. Die Methoxy-Gruppe des Esters trägt ebenfalls freie Elektronenpaare, somit kommt es hier zu einer Kreuzkonjugation. Die Delokalisierung ist hierbei deutlich schlechter als bei Doppelbindungen, bei denen eine lineare Konjugation vorliegt. Somit ist auch der Stabilitätsgewinn, der durch Konjugation erreicht werden kann, kleiner als erwartet. Das Isomer mit der Doppelbindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoff ( $\gamma,\delta$ -ungesättigt) liegt nur zu 0,2 % vor.

Das Isomer mit der endständigen Doppelbindung ist, wie erwartet, thermodynamisch ungünstig. Die Doppelbindung befindet sich am häufigsten zwischen C6 und C15. Hierbei ist keine der Stellungen bevorzugt.

Zudem wurde eine Isomerisierung in Gegenwart einer reinen Wasserstoffatmosphäre (2 bar) bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es ergibt sich die gleiche Isomerenverteilung; die Ausbeute an der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Spezies beträgt wiederum 3-4 %. Hydroformylierungsprodukte können natürlich nicht beobachtet werden.

Bei der Verwendung einer reinen Kohlenmonoxid-Atmosphäre findet die Migration der Doppelbindung nur im geringen Maße statt. Des Weiteren wurden Versuche mit ultrareinem, trockenem Lösungsmittel und entgastem Edukten durchgeführt. Auch diese Parameter hatten keinen Einfluss auf die Reaktion; es wurde die gleiche Isomerenverteilung erhalten.

#### 3.1.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur spielt bei der Isomerisierung eine wichtige Rolle. Die Stabilität der, durch die Insertion des Olefins in die Rh-H-Bindung, entstehenden n-Alkyl- und iso-Alkyl-Komplexe ist stark temperaturabhängig [65][66]. Wie in Abb. 2.15 beschrieben kann der  $\sigma$ -Komplex eine reduktive Eliminierung, eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung oder eine CO-Insertion durchlaufen. Es stellt sich die Frage, ob eine dieser Reaktionswege durch eine erhöhte Temperatur bevorzugt werden kann.

Die Temperatur wurde zwischen 70 und 160 °C variiert und die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 zusammengefasst. Unterhalb einer Temperatur von 70 °C ist der Katalysator inaktiv. Steigt die Temperatur über 70 °C setzt die Isomerisierung und Hydrierung ein.

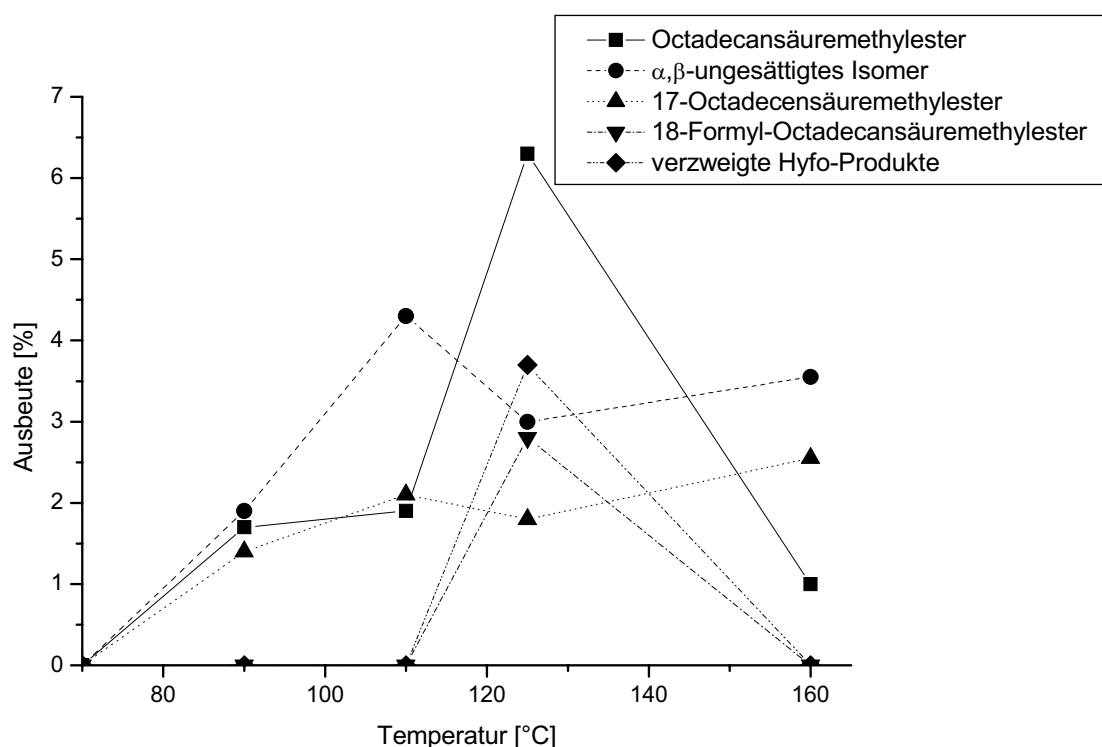
Die Entstehung des n- und des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomers ist zu beobachten. Das endständige Isomer, welches im Vergleich zu den Isomeren in der Kette thermodynamisch ungünstiger ist, bildet sich in geringerem Maße als das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer. Bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C wird dieser Unterschied deutlicher. Die Ausbeute an dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Isomer beträgt 4 %, die Ausbeute an dem n-Isomer hingegen 2 %.

Mechanistisch betrachtet findet bei niedrigeren Temperaturen keine CO-Insertion in die Alkyl-Rh-Bindung statt. Zu berücksichtigen ist, dass hier der Synthesegasdruck sehr niedrig ist und sich somit nur eine geringe Menge CO in der Reaktionsmischung befindet, so dass der CO-Einschub behindert wird. Die Alkyl-Komplexe können durch  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung wieder zu einer ungesättigten Verbindung oder durch reduktive Eliminierung zu dem Hydrierungsprodukt reagieren. Bei geringen Temperaturen ist die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung gegenüber der reduktiven Eliminierung bevorzugt.



Steigt die Reaktionstemperatur über 110 °C setzt die Hydroformylierungsreaktion ein, gleichzeitig wird die Hydrierung der Doppelbindung deutlich stärker. Hierdurch nehmen die Ausbeuten an dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten und dem n-Isomer ab.

Der entstandene Alkyl-Komplex kann nun drei unterschiedliche Wege beschreiten: Isomerisierung ( $\beta$ -Hydrid-Eliminierung), Hydrierung (reduktive Eliminierung) oder Hydroformylierung (CO-Insertion). Bei den hier durchgeführten Versuchen findet bei 125°C in gleichen Maßen Hydrierung und Hydroformylierung statt, es werden jeweils ca. 6 % Ausbeute erreicht.



**Abb. 3.5:** Variation der Temperatur bei der Isomerisierung von Ölsäuremethylester

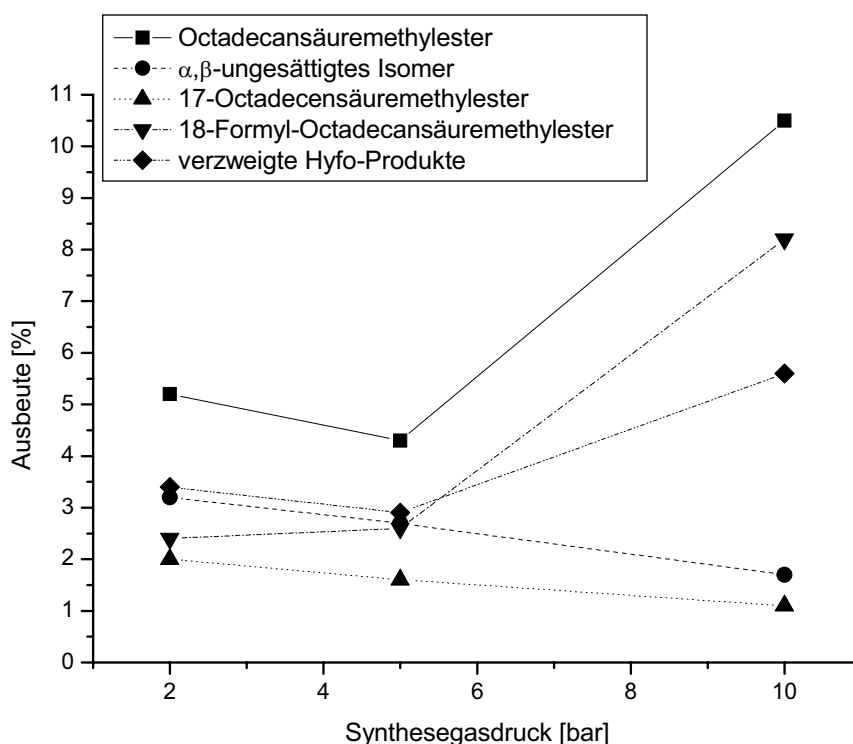
Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. ÖME,

Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), p = 2 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), t = 16 h

Bei einer Temperatur von 160 °C ist der Katalysator immer noch isomerisierungsaktiv, allerdings finden keine Hydroformylierung und weniger Hydrierung statt. Hierdurch steigen die Ausbeuten an dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten und dem endständigen Octadecensäuremethylester wieder leicht an. Es ist vorstellbar, dass bei hohen Temperaturen die Stabilität des  $\sigma$ -Komplexes deutlich geringer ist und somit die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung gegenüber der CO-Insertion und der reduktiven Eliminierung begünstigt wird (Kap. 2.4) [55], so dass eine höhere Isomerisierungsrate erreicht wird. Dieser Effekt wird durch den relativ geringen Synthesegasdruck unterstützt.

### 3.1.4 Einfluss des Synthesegasdrucks

Zur Untersuchung des Einflusses des Synthesegasdrucks auf die Isomerisierung bzw. ab welchem Druck die Hydroformylierung einsetzt, wurde der Druck zwischen 2 und 10 bar variiert. Die Zusammensetzung wurde konstant bei einem Verhältnis von  $\text{CO:H}_2 = 1:1$  gehalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abb. 3.6:** Variation des Synthesegasdrucks bei der Isomerisierung von Ölsäuremethylester

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, 0,25 mol % Rh ( $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ) bzgl. ÖME,  
Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), ( $\text{CO:H}_2 = 1:1$ ), 125 °C, t = 16 h

Bei niedrigen Gasdrücken ist nur eine geringe Menge Synthesegas in der Reaktionsmischung gelöst, so dass die CO-Insertion bzw. die reduktive Eliminierung behindert wird. Es wird hauptsächlich die Migration der Doppelbindung katalysiert. Als Nebenprodukte bilden sich der Octadecansäuremethylester mit einer Ausbeute von 5 % und isomere Aldehyde mit einer Ausbeute von 6 %. Bei den gebildeten Aldehyden wird ein l:b-Verhältnis von 0,7 und eine n:i-Verhältnis von 4 erreicht.

Ab einem Druck von fünf bar setzen die Hydrierung und die Hydroformylierung verstärkt ein. Das l:b-Verhältnis steigt auf 0,9 und das n:i-Verhältnis auf 7.

Bei einer weiteren Erhöhung des Synthesegasdrucks auf 10 bar steigt die Ausbeute an Aldehyden auf 14 % und es wird ein l:b-Verhältnis von 1,5 erreicht.

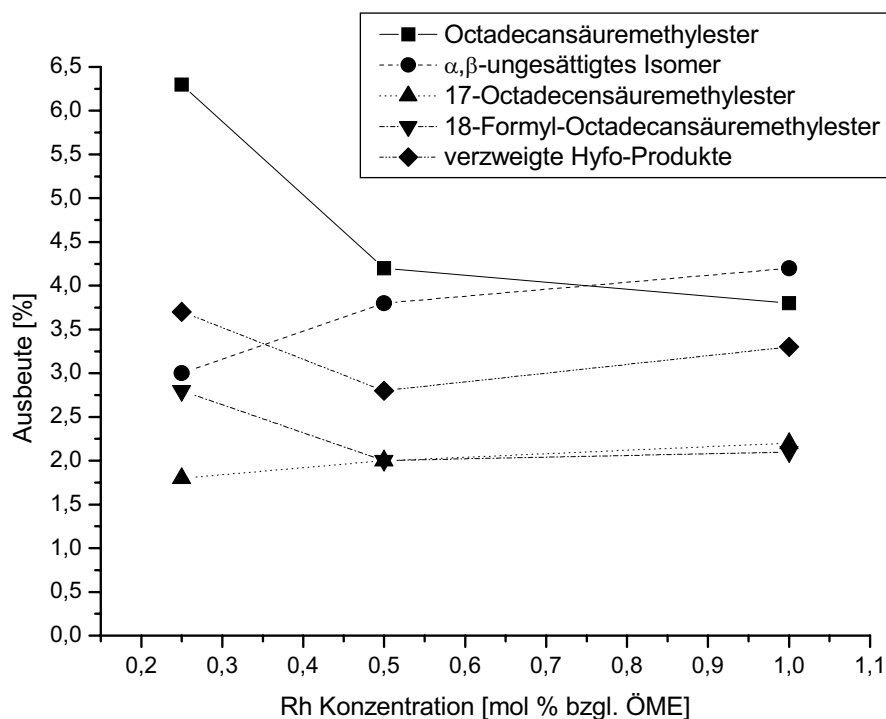
Das n:i-Verhältnis steigt auf 15. Dies bedeutet, dass zum einen mehr lineare als verzweigte Aldehyde gebildet werden und zum anderen, dass der Katalysator n-selektiver hydroformyliert.

In der Literatur [14][94] wird beschrieben, dass die Erhöhung der CO-Konzentration sich negativ auf die Isomerisierung auswirkt. Bei dem hier untersuchten Druckbereich (2-10 bar) trifft dies nicht zu. Das l:b- und n:i-Verhältnis nimmt mit steigendem Druck zu, dies spricht für eine Erhöhung der Isomerisierungsrate.

Dies wird durch die Isomerenverteilung bestätigt. Es zeigt sich, dass bei der Zugabe von 10 bar Synthesegas eine größere Bandbreite an verzweigten Hydroformylierungsprodukten entsteht als bei 5 bar.

#### 3.1.5 Einfluss der Rhodiumkonzentration

Die Rhodiumkonzentration wurde zwischen 0,25 und 1 mol % bezüglich Ölsäuremethylester variiert. In Abbildung 3.7 sind die erhaltenen Ausbeuten und die verwendeten Reaktionsbedingungen zusammengefasst.



**Abb. 3.7:** Variation der Rhodiumkonzentration bei der Isomerisierung von Ölsäuremethylester

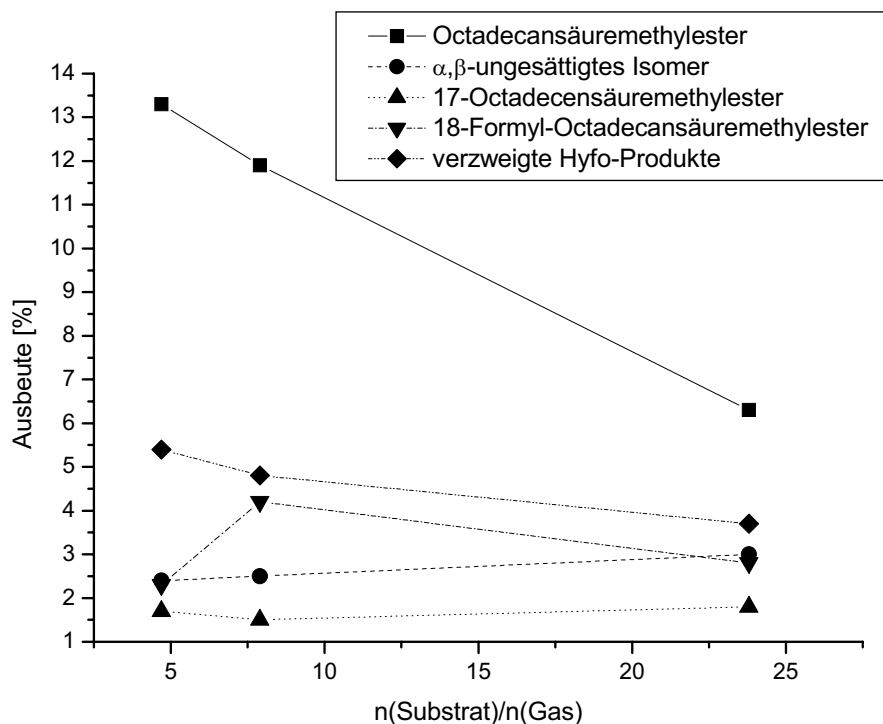
Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), p = 2 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 125 °C, t = 16 h

Es wird deutlich, dass mit steigender Metallkonzentration die Bildung des Octadecansäuremethylesters und somit die Hydrierung abnimmt.

Der Einfluss des Rhodiumgehaltes auf die anderen Produkte ist gering. Ein erhöhter Metallgehalt führt zu einer höheren Isomerisierungsrate, da mehr aktive Zentren zur Verfügung stehen. Außerdem ändert sich das Stoffmengenverhältnis zwischen Synthesegas und Metall (16,5; 8,3; 4,1). Dies fördert die Isomerisierung und behindert die Hydrierung und Hydroformylierung noch weiter.

#### 3.1.6 Einfluss der Reaktorfüllhöhe

Die Konzentrationen in der Reaktionsmischung und der Synthesegasdruck wurden konstant gehalten, die Füllhöhe hingegen wurde verringert. Daraus resultiert eine Änderung des molaren Substrat : Synthesegas-Verhältnisses. Bei den vermessenen Verhältnissen liegt das Gas im Unterschuss vor. In der folgenden Abbildung ist der Einfluss der Füllhöhe auf die Reaktion dargestellt.



**Abb. 3.8:** Einfluss der Reaktorfüllhöhe auf die Isomerisierung von Ölsäuremethylester

Bedingungen: Lösungsmittel Toluol,  $c(\text{ÖME}) = 0,55 \text{ mmol} / \text{mL}$ , 0,25 mol % Rh ( $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ )  
bzgl. ÖME Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS),  $p = 2 \text{ bar}$  ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ),  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 16 \text{ h}$

Die Ausbeute an Octadecansäuremethylester sinkt mit steigendem Substrat : Gas-Verhältnis von 13 auf 6 %.

Eine Erhöhung des Substrat : Gas-Verhältnisses auf 8 führt zu einer höheren Ausbeute an 18-Formyl-Octadecansäuremethylester, die Ausbeute an verzweigten Aldehyden sinkt gleichzeitig leicht ab. Das l:b-Verhältnis steigt von 0,4 auf 0,9. Der geringe Anteil Synthesegas führt zu einer stärkeren Isomerisierung und somit zu einer höheren Selektivität. Die weitere Erhöhung des Verhältnisses auf 24 führt zu einem leichten Rückgang der Hydroformylierungs- und einem starken Rückgang der Hydrierungsprodukte, da sehr wenig Synthesegas zur CO-Insertion bzw. reduktiven Eliminierung zur Verfügung steht.

#### 3.1.7 Einfluss des Lösungsmittels

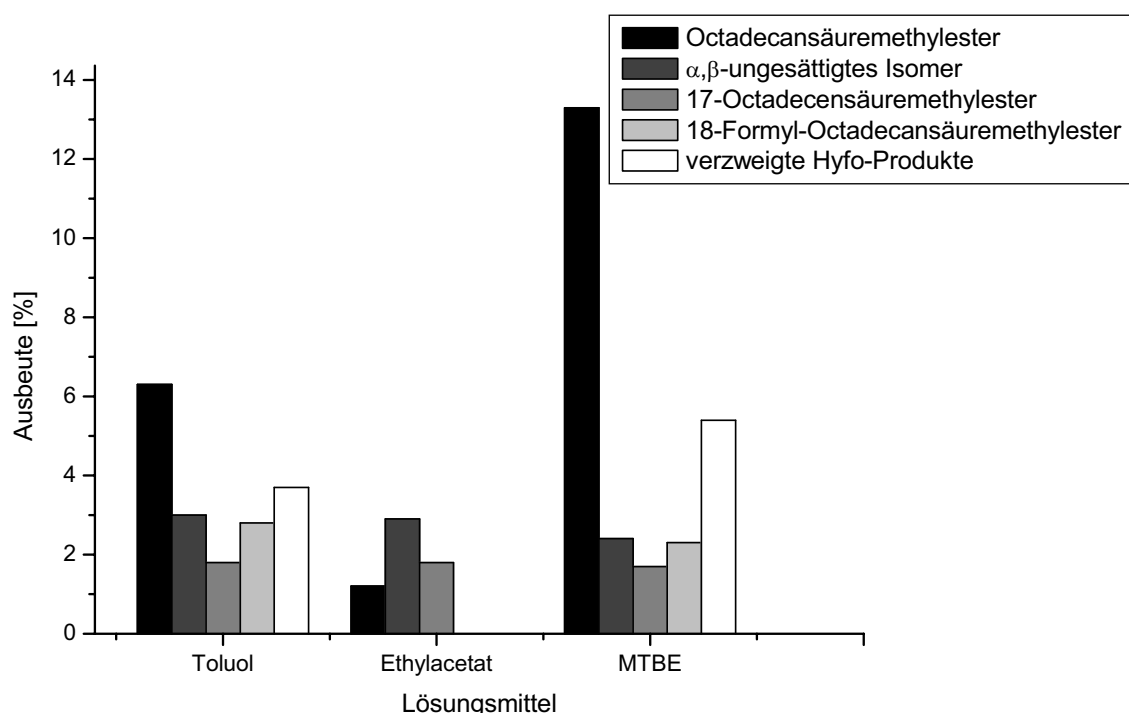
Jeong und Chin [33] verwendeten einen Rhodium-Perchlorato-Komplex zur Isomerisierung von 1-Dodecen, 1-Undecensäureethylester und letzterer ebenfalls unter Zugabe von Ethylacetat zu den entsprechenden internen Isomeren. Es ergaben sich abnehmende Isomerisierungsraten in der folgenden Reihe: 1-Dodecen > 1-Undecensäureethylester > 1-Undecensäureethylester und Ethylacetat. Aus diesen Ergebnissen wird auf Wechselwirkungen zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und dem Metall geschlossen. Allerdings wird nicht geklärt, ob es sich bei der Verwendung eines Esters als Substrat hauptsächlich um inter- oder intramolekulare Wechselwirkungen handelt.

Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Toluol wurde bereits bei den vorhergegangenen Versuchen verwendet. Zur Überprüfung des Einflusses der Estergruppe bzw. der Carbonylgruppe wurde Ethylacetat ausgewählt. Des Weiteren wurde Methyl-*tert.*-butylether eingesetzt.

Die Ausbeuten an dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten und dem n-Isomer sind bei allen drei Lösungsmitteln ungefähr gleich groß. Diese entsprechen den Ausbeuten bei der Isomerisierung des Ölsäuremethylester ins Gleichgewicht.

Bei der Verwendung von Methyl-*tert.*-butylether treten als Nebenreaktionen Hydrierung und Hydroformylierung auf. Der Hydrierungsanteil ist mit 13 % deutlich höher als bei der Verwendung von Toluol. Neben dem linearen Aldehyd entstehen hauptsächlich verzweigte Aldehyde und es wird ein l:b-Verhältnis von 0,4 erreicht. In Gegenwart von Toluol wird ein l:b-Verhältnis von 0,8 erhalten. Mechanistisch betrachtet bedeutet dies, dass unter Verwendung von Methyl-*tert.*-butylether häufiger die reduktive Eliminierung und die CO-Insertion durchlaufen wird als beim Einsatz von Toluol.

Bei der Verwendung von Ethylacetat hingegen wurden keine Hydroformylierungsprodukte beobachtet. Die Hydrierung ist mit einer Ausbeute von ca. 1 % sehr gering.



**Abb. 3.9:** Variation des Lösungsmittels bei der Isomerisierung von Ölsäuremethylester

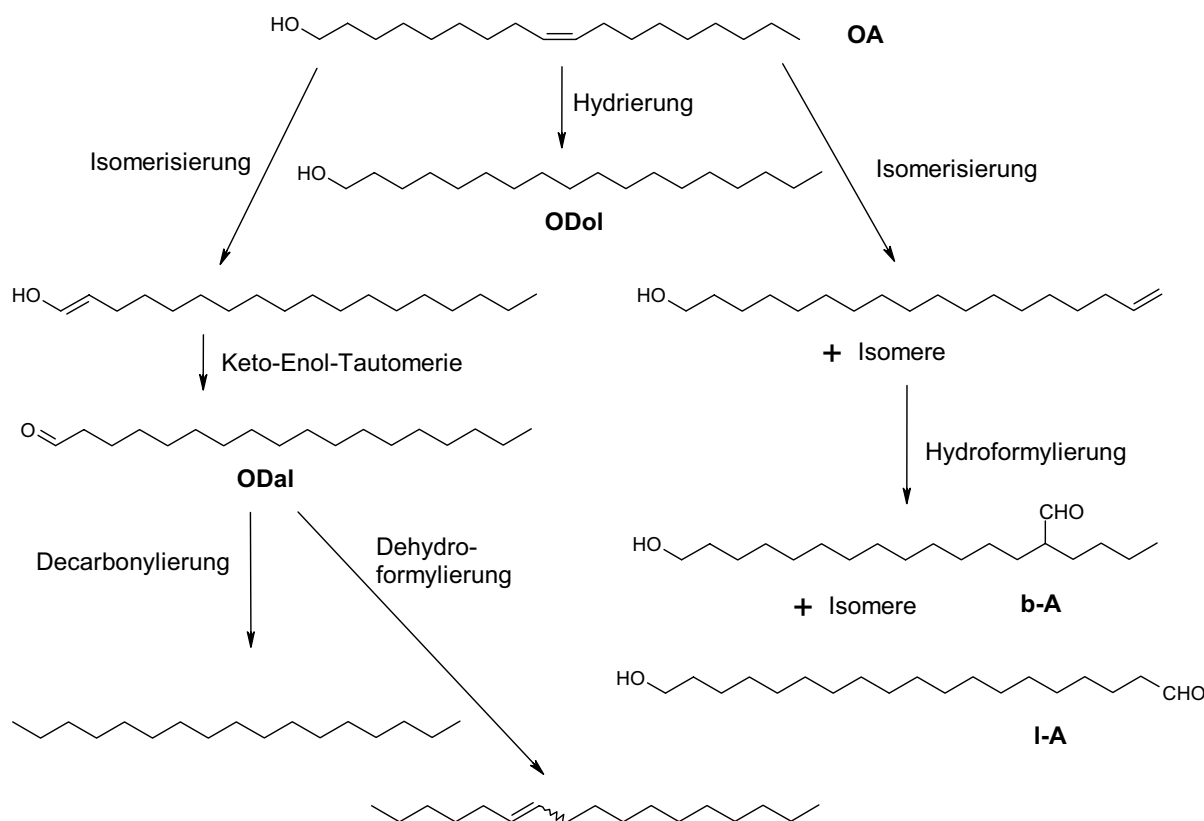
Bedingungen: 30 g Lösungsmittel, 17,5 mmol ÖME, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. ÖME, Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), p(CO:H<sub>2</sub> = 1:1) = 2 bar, 125 °C, t = 16 h

Es findet keine CO-Insertion in die Alkyl-Rh-Bindung statt und die reduktive Eliminierung wird im Vergleich zu den anderen verwendeten Lösungsmitteln seltener durchlaufen. Ein Einfluss der Carbonylgruppe auf die Isomerisierung kann hier nicht festgestellt werden. Allerdings wird deutlich das neben den bereits besprochenen Reaktionsparametern auch das ausgewählte Lösungsmittel einen Einfluss auf den Reaktionsweg des  $\sigma$ -Komplexes hat.

### 3.2 Isomerisierung von Oleylalkohol

Die Struktur der verwendeten Substrate und ihre Reaktivität haben bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen einen großen Einfluss auf den Mechanismus und somit auf die erreichbaren Ergebnisse eines bestimmten Katalysators. Daher wurde der Einfluss der Reaktionsparameter auf die Isomerisierung von Oleylalkohol, welches ebenfalls bei der isomerisierenden Hydroformylierung eingesetzt werden soll, untersucht.

In der Abbildung 3.10 sind die möglichen Produkte des Oleylalkohols (OA) dargestellt.



**Abb. 3.10:** Mögliche Produkte und Nebenprodukte der Isomerisierung von Oleylalkohol

Durch die Hydrierung der Doppelbindung entsteht das Octadecanol (ODol). Analog zum Ölsäuremethylester kann auch hier die Doppelbindung entlang der gesamten Kohlenstoffkette wandern. Die isomeren Octadecenole können ebenfalls zu verzweigten Aldehyden (b-A) umgesetzt werden. Wird die endständige Doppelbindung hydroformyliert bildet sich der lineare Aldehyd (I-A). Wandert die Doppelbindung hingegen in Richtung der Hydroxy-Gruppe so entsteht das entsprechende Enol ( $\alpha,\beta$ -ungesättigt). Dies wiederum wird durch Keto-Enol-Tautomerie in Octadecanal (ODal) umgesetzt. Lineare Aldehyde können unter

bestimmten Reaktionsbedingungen durch Decarbonylierung in das entsprechende Alkan oder durch Dehydroformylierung in isomere Alkene überführt werden.

### 3.2.1 Variation des Liganden

Bei der Isomerisierung von Oleylalkohol (OA) wurden die Liganden aus Abb. 3.2 eingesetzt.

Die Ergebnisse der Ligandenvariation sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Bei den eingestellten Reaktionsbedingungen wurde bei keinem der eingesetzten Liganden die Bildung des 18-Formyl-Octadecanols beobachtet.

Die Verwendung von Triphenylphosphin und NIXANTPHOS führt zu geringen Mengen der verzweigten Aldehyde. Hierbei ist die Migration der Doppelbindung über wenige Kohlenstoffatome zu beobachten. Dies entspricht den Ergebnissen bei der Isomerisierung des Ölsäuremethylesters.

**Tab. 3.3:** Variation der Liganden bei der Isomerisierung von Oleylalkohol

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,5 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,

Rh:P = 1:10, p = 2 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125°C, t = 16 h

Ligand	Ausbeute			
	ODol [%]	ODal [%]	l-A [%]	b-A [%]
BIPHEPHOS	~1	31	0	0
Triphenylphosphin	<1	0	0	4
NIXANTPHOS	<1	0	0	3
Tris- <i>ortho</i> -xenylphosphit	0	0	0	0
R-BINAP	0	0	0	0

Bei den eingestellten Reaktionsbedingungen wurde bei keinem der eingesetzten Liganden die Bildung des 18-Formyl-Octadecanols beobachtet.

Die Verwendung von Triphenylphosphin und NIXANTPHOS führt zu einer geringen Menge verzweigter Aldehyde. Hierbei ist die Migration der Doppelbindung über wenige Kohlenstoffatome hinweg zu beobachten. Dies wurde ebenfalls bei der Isomerisierung des Ölsäuremethylesters festgestellt.

Nur in Gegenwart von BIPHEPHOS zeigt sich eine ausgeprägte Isomerisierungsaktivität des Katalysators. Im Gaschromatogramm ist die Entstehung eines komplexen Isomerengemisches zu beobachten, die Doppelbindung wandert entlang der gesamten Kette.



Beim Einsatz von BIPHEPHOS bildet sich durch die Migration der Doppelbindung das Enol, welches sich durch Keto-Enol-Tautomerie zum Octadecanal mit einer Ausbeute von 31 % umlagert. Das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie liegt auf der Seite des Aldehyds. Zudem wird die Decarbonylierung des Octadecanals und somit die Entstehung von Heptadecan mit einer Ausbeute von 2 % beobachtet. Des Weiteren bilden sich isomere Heptadecene durch Dehydroformylierung von Octadecanal mit einer Ausbeute von 3 %.

Die Decarbonylierung von linearen Aldehyden in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren wurde bereits bei rhodiumkatalysierten Hydrierungen unter milden Reaktionsbedingungen nachgewiesen [95]. Außerdem wurden unterschiedliche Katalysatoren und Substrate bezüglich ihrer Decarbonylierungsaktivität untersucht [96][97][98]. Es zeigte sich, dass die Aktivität stark vom sterischen Anspruch des Aldehyds abhängt.

Die rhodiumkatalysierte Dehydroformylierung von Aldehyden wurde anhand von Nonanal untersucht [99]. Als Produkte wurden fünf der neun möglichen n-Octen-Isomere beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei geeigneten Reaktionsbedingungen der letzte Schritt des Katalysatorzyklus bei der Hydroformylierung, die reduktive Eliminierung des Produktes, ebenfalls reversibel ist. Die oxidative Addition des Aldehyds an das Metall ist bei sehr geringem CO-Druck der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei etwas erhöhtem Druck ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Extrusion der Carbonylgruppe. Damit eine Decarbonylierung bzw. Dehydroformylierung stattfinden kann, dürfen sich nur wenige Carbonylliganden am Metall befinden. Die oxidative Addition wird durch ein besonders elektronenreiches Rhodium-Zentrum erleichtert.

Nach der Extrusion des Kohlenmonoxids kann der entstandene Alkyl-Komplex auf zwei Wegen zerfallen. Im Falle der Decarbonylierung wird das Alkan durch reduktive Eliminierung aus dem Komplex freigesetzt. Ist hingegen die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung bevorzugt, so erfolgt eine Dehydroformylierung, wobei das entsprechende Alken entsteht [98][99][100]. Ob die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und somit die Dehydroformylierung begünstigt ist, hängt von dem eingesetzten Katalysator und dem Substrat ab.

Das verwendete Rh-BIPHEPHOS-System zeigt eine hohe Isomerisierungsaktivität und somit eine bevorzugte  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen führt dies vermehrt zur Dehydroformylierung. Zur Überprüfung des hier verwendeten Katalysatorsystems wurden Vergleichsversuche zur Dehydroformylierung von Nonanal durchgeführt (Kap. 3.2.5).

Die Hydrierung des Oleylalkohols zum Octadecanol spielt in allen Fällen eine untergeordnete Rolle.

Zudem bilden sich, im Gegensatz zu Ölsäuremethylester, in Gegenwart von BIPHEPHOS keine Hydroformylierungsprodukte. Im Falle des Oleylalkohols scheint die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung gegenüber der CO-Insertion und der reduktiven Eliminierung bevorzugt zu sein. Tris-*ortho*-xenylphosphit und R-BINAP zeigen bei den eingestellten Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Oleylalkohol keine Aktivität.

#### 3.2.2 Isomerenverteilung

Die erreichbare Isomerenverteilung von Oleylalkohol wurde ebenfalls untersucht, auf eine Derivatisierung wurde hierbei verzichtet. Die Reaktionsbedingungen wurden bereits in Tabelle 3.3 dargestellt.

Bei dem durchgeführten Langzeitversuch wurde regelmäßig Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Es zeigte sich, dass sich die Verteilung der ungesättigten Isomere nach 16 h nicht mehr ändert. Der Versuch wurde ebenfalls nach 48 h abgebrochen.

Im Unterschied zu den Versuchen mit Ölsäuremethylester wurden keine Hydroformylierungsprodukte des Oleylalkohols unter diesen Reaktionsbedingungen gebildet.

Das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer und 3-Octadecenol wurden nicht beobachtet. Das n-Isomer bildet sich in geringerem Maße (<1 %). Allerdings ist die Zunahme der Ausbeute des durch Keto-Enol-Tautomerie entstehenden Octadecanals über die Zeit zu beobachten. Das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie liegt auf der Seite des Aldehyds, so dass das Enol aus dem Isomerengleichgewicht entfernt wird.

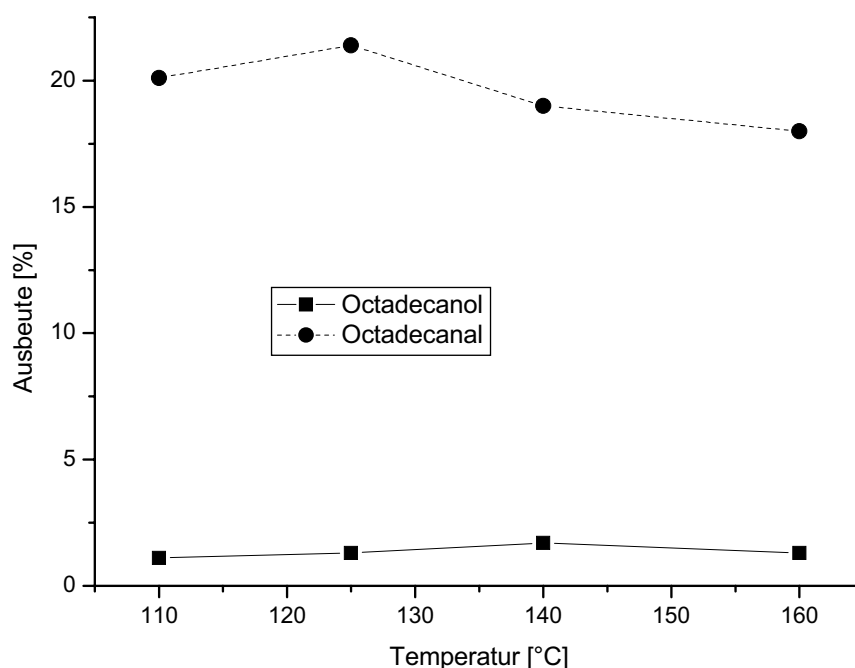
Wie bereits beschrieben, reichert sich das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer des Ölsäuremethylesters nicht in der Reaktionsmischung an. Dies spricht dafür, dass die Doppelbindung durch die Konjugation nicht ausreichend stabilisiert wird, um in dieser Position zu verbleiben.

#### 3.2.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

Bei der Isomerisierung von Oleylalkohol wurde ebenfalls die Temperatur variiert. In Abbildung 3.11 ist die Ausbeute an Octadecanol und als Maß für die Isomerisierung die Ausbeute an Octadecanal dargestellt.

Bei den eingestellten Reaktionsbedingungen hat die Temperatur nur einen geringfügigen Einfluss. Die Ausbeute am Hydrierungsprodukt Octadecanol liegt zwischen 1-2 % und ist annähernd konstant. Bei den entsprechenden Versuchen unter Verwendung von Ölsäuremethylester zeigte die Hydrieraktivität eine Temperaturabhängigkeit. Der Anteil an Octadecanal schwankt leicht zwischen 18 und 21 %.

Im Gegensatz zur Temperaturvariation bei der Isomerisierung von Ölsäuremethylester sind hier keine Hydroformylierungsprodukte zu beobachten.



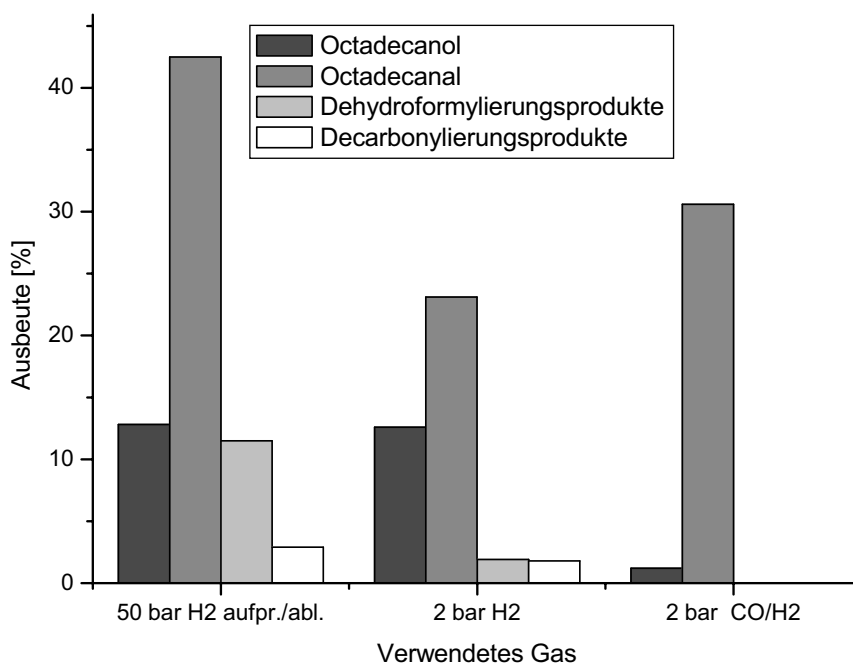
**Abb. 3.11:** Einfluss der Temperatur bei der Isomerisierung von Oleylalkohol

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,  
Rh:P = 1:10, p = 2 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), t = 16 h

Die Erhöhung der Temperatur führt zu keiner weiteren Steigerung der Isomerisierungsrate. Eine Erklärung könnte sein, dass die entstehenden Alkyl-Komplexe sehr instabil sind. Dadurch durchlaufen sie die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung bevor eine CO-Insertion oder eine reduktive Eliminierung stattfinden kann. Die Koordination des Substrates an das Metall spielt hierbei eine große Rolle. Beim Einsatz von Estern konnte gezeigt werden, dass der Carbonylsauerstoff an das Metall koordinieren kann. Im Gegensatz hierzu liegt im Oleylalkohol nur eine Hydroxygruppe vor. Es stellt sich die Frage ob die Carboxylgruppe zur Stabilisierung der Alkyl-Komplexe beiträgt.

### 3.2.4 Einfluss des Synthesegases

Bei der Isomerisierung des Oleylalkohols wurden ebenfalls untersucht, welchen Einfluss die Gaszusammensetzung auf die Reaktion hat. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse dargestellt.



**Abb. 3.12:** Variation des Synthesegases bei der Isomerisierung von Oleylalkohol

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,  
Rh:P = 1:10, T = 125°, t = 16 h

Die Verwendung von 2 bar Synthesegas bei der Isomerisierung von Oleylalkohol führt zu einer Ausbeute an Octadecanal von 30 % und zu einer geringen Hydrierung (1-2 %).

Bei der Zugabe von 2 bar Wasserstoff ist die Ausbeute an Octadecanal mit 22 % etwas niedriger. Unter Berücksichtigung, dass ein Teil des Octadecanals durch Dehydroformylierung und Decarbonylierung zu Heptadecen-Isomeren und Heptadecan umgesetzt werden, entspricht dies annähernd den Ergebnissen in Gegenwart von Synthesegas. Allerdings ist unter der reinen Wasserstoffatmosphäre mit 12 % eine deutlich höhere Ausbeute an Octadecanol zu beobachten.

Zudem wurde ein Versuch durchgeführt bei die Reaktionsmischung mit Wasserstoff gesättigt wurde; zunächst wurde 50 bar Wasserstoff zugegeben und anschließend die überstehende Gasphase entfernt. Es resultiert eine hohe Isomerisierungsrate. Octadecanal bildet sich mit einer Ausbeute von 42 %.

Bei diesen Reaktionsbedingungen wurden Dehydroformylierungsprodukte mit einer Ausbeute von 11 % und Decarboxylierungsprodukte mit einer Ausbeute von 4 % beobachtet. Außerdem erhält man mit einer Ausbeute von 13 % das Hydrierungsprodukt Octadecanol.

In Gegenwart einer reinen Wasserstoffatmosphäre zeigt sich deutlich die Dehydroformylierung und Decarboxylierung. Da sich kein CO in der Gasphase und somit auch nicht gelöst in der Reaktionsmischung befindet, stehen nur wenige CO-Moleküle (z. B. aus dem Katalysatorprecursor) für die Koordination am Metall zur Verfügung, was zu einem elektronenreicheren Metallzentrum führt. Hierdurch wird die oxidative Addition des Aldehyds an den Katalysatorkomplex erleichtert. Nach der Extrusion des Kohlenmonoxids durchläuft der Alkyl-Komplex die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung, die zu den Dehydroformylierungsprodukten führt. In geringen Mengen unterliegt der Alkyl-Komplex der reduktiven Eliminierung und es bildet sich das Decarboxylierungsprodukt.

#### 3.2.5 Einfluss der Rhodiumkonzentration

Der Rhodiumgehalt wurde zwischen 0,25 und 1 mol % Rhodium bezüglich des Oleylalkohols variiert. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.13 dargestellt.

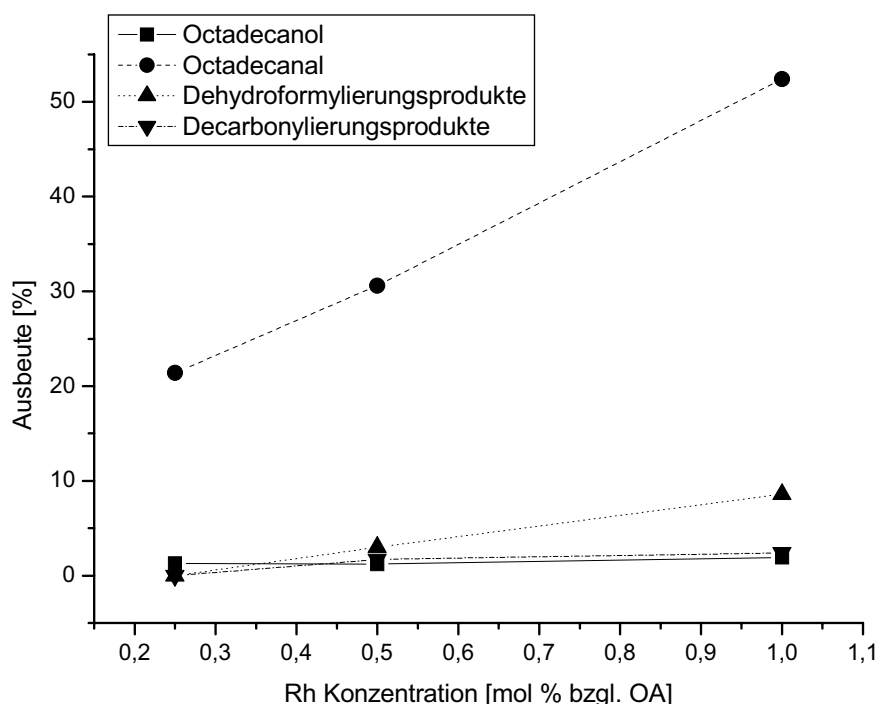
Bei einem Metallgehalt von 0,25 mol % bildet sich das Octadecanal mit einer Ausbeute von 21 %. Die Erhöhung des Metallgehaltes führt zu einer deutlichen Zunahme der Ausbeute an Octadecanal von 30 auf 52 %, die Isomerisierungsrate nimmt zu, da mehr katalytisch aktive Zentren zur Verfügung stehen. Der Hydrierungsanteil bleibt hierbei nahezu konstant.

Zudem kann die Bildung von Dehydroformylierungs- und Decarboxylierungsprodukten beobachtet werden. Mit steigender Ausbeute an Octadecanal nimmt die Ausbeute an Heptadecenen, die durch Dehydroformylierung entstehen, von 0 auf 9 % zu. Durch Decarboxylierung entsteht Heptadecan, die Ausbeute steigt nur geringfügig und erreicht maximal 2 %. Damit Decarboxylierung und Dehydroformylierung stattfinden können, muss eine bestimmte Konzentration an Octadecanal vorliegen.

Zudem muss der CO-Druck gering sein bzw. am aktiven Metallzentrum darf kein oder nur wenig CO zugegen sein [99][101], damit die oxidative Addition des Aldehyds an das Metall und die anschließende Extrusion des CO erfolgen kann.

Bei den gegebenen Reaktionsbedingungen hat die Erhöhung der Rhodiumkonzentration keinen Einfluss auf die Bildung des Hydrierungsproduktes Octadecanol. Außerdem wurden keine Hydroformylierungsprodukte beobachtet.

Dies entspricht der Erwartung, da die hier vorliegenden Reaktionsbedingungen die Dehydroformylierung bzw. Decarbonylierung ermöglichen, wobei die Dehydroformylierung bevorzugt ist.



**Abb. 3.13:** Variation der Rhodiumkonzentration bei der Isomerisierung von Oleylalkohol

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), p = 2 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 125 °C, t = 16 h

Analog zur Variation der Reaktionstemperatur zeigt sich hier, dass die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und somit die Isomerisierung gegenüber der reduktiven Eliminierung und der CO-Insertion begünstigt ist. Hier erfolgt hingegen eine CO-Extrusion.

#### 3.2.6 Vergleichsversuche: Dehydroformylierung von Nonanal

Zur Überprüfung, ob sich das verwendete Rh-BIPHEPHOS-Katalysatorsystem für die Dehydroformylierung eignet, wurden Vergleichsversuche mit Nonanal durchgeführt. Hierzu wurden ähnliche Reaktionsbedingungen wie bei den Isomerisierungsversuchen ausgewählt.

Bei 125 °C fand keine Reaktion statt, daher wurde die Temperatur auf 160 °C erhöht.

In Gegenwart von 5 bar CO:H<sub>2</sub> betrug der Umsatz an Nonanal 67 %. Das durch Decarbonylierung entstandene Octan stellt mit 67 % Ausbeute das Hauptprodukt dar. Bei der Dehydroformylierung von Nonanal bilden sich isomere Octene mit einer Ausbeute von 12 %.

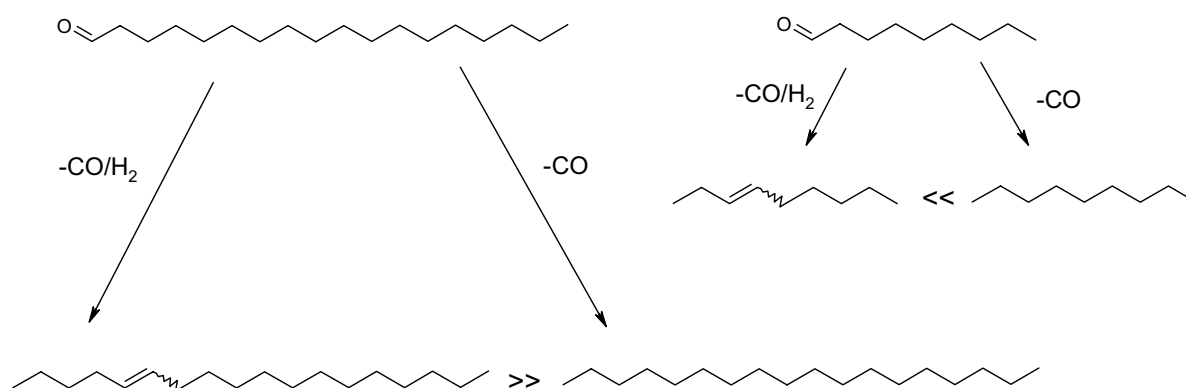
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Zudem entsteht ein unbekanntes Nebenprodukt mit einer Ausbeute von 20 %. Zum Vergleich wurde ein Versuch ohne Synthesegas durchgeführt. Hierbei stieg der Umsatz an Nonanal auf 75 %. Die Ausbeuten an Octan und den Octenen betragen 64 bzw. 10 %. Allerdings stieg die Ausbeute des unbekanntes Produktes auf 27 %.

**Tab. 3.4:** Reaktionsbedingungen bei der Deyhydroformylierung von Nonanal

Parameter	Einstellung
Temperatur [°C]	160
t [h]	17
n(Substrat) [mmol]	17,5
Ligand	BIPHEPHOS
Rhodiumkonz. [mol %]	0,25
Rh:P	1:10
Lösungsmittel	Toluol

Nach der oxidativen Addition des Aldehyds an das Metall und der anschließenden Extrusion der Carbonylgruppe entscheidet sich, ob eine Dehydroformylierung oder Decarbonylierung stattfindet.



**Abb. 3.14:** Produkte der Dehydroformylierung und der Decarbonylierung

Bei der Dehydroformylierung wird das Produkt unter  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung freigesetzt. Im Falle der Decarbonylierung führt eine reduktive Eliminierung zur Produktbildung.

Der Vergleich der beiden Substrate Octadecanal und Nonanal zeigt, dass bei Octadecanal die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung nach der CO-Extrusion gegenüber der reduktiven Eliminierung bevorzugt ist.

Bei der Umsetzung von zuvor hergestellten und destillativ aufgereinigtem Octadecanal bilden sich bei gleichen Reaktionsbedingungen mehr Dehydroformylierungsprodukte als Decarbonylierungsprodukte.

Bei der Verwendung von Nonanal hingegen ist die reduktive Eliminierung und so mit die Bildung des Alkans (Decarbonylierungsprodukt) bevorzugt. Die eingesetzten Substrate, die sich nur in ihrer Kettenlänge unterscheiden, beeinflussen die Stabilität der Katalysator-komplexe und somit auch welche Reaktionsschritte bevorzugt durchlaufen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich bei den hier durchgeführten Versuchen zur Isomerisierung von Oleylalkohol gezeigt haben, dass die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung sehr schnell verläuft und somit gegenüber der CO-Insertion und der reduktiven Eliminierung bevorzugt ist.



### 3.3 Hydroformylierung von Fettstoffen

Die Hydroformylierung von Fettstoffen ist bereits in den 70 iger Jahren des letzten Jahrhunderts untersucht worden [70][71][72][73]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Ölsäuremethylester als auch Oleylalkohol in Gegenwart des Liganden Triphenylphosphin isomerisierungsfrei hydroformyliert.

#### 3.3.1 Isomerisierungsfreie Hydroformylierung von Fettstoffen

Beide Substrate wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen isomerisierungsfrei hydroformyliert. Als Ligand dient hier Triphenylphosphin. Es ist bekannt, dass dieses einfache Monophosphin in Verbindung mit Rhodium unter hohem Synthesegasdruck keine oder nur sehr geringe Isomerisierungsaktivität zeigt. Außerdem wurde es bereits bei der Hydroformylierung von Fettstoffen eingesetzt.

In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

**Tab. 3.5:** Isomerisierungsfreie Hydroformylierung von Fettstoffen

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA bzw. ÖME, 0,5 mol % Rhodium bzgl. Substrat, Rh:P = 1:10 (Triphenylphosphin), (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), 125 °C

Substrat	Produkte	Ausbeute [%]	
		20 bar *	50 bar **
ÖME	SME	<1	<1
	b-A	76	97
OA	ODal	0	0
	ODol	<1	<1
	b-A	41	96

\* t = 17 h; \*\* t = 4 h

Bei der Hydroformylierung von Ölsäuremethylester kann die Ausbeute an Aldehyden durch die Erhöhung des Synthesegasdrucks von 20 auf 50 bar um 19 % auf 97 % erhöht werden. Zudem kann die Reaktionszeit bei hohem Synthesegasdruck deutlich verkürzt werden. Im Chromatogramm wird deutlich, dass sich der 9- und 10-Formyl-Octadecansäuremethylester bilden. Eine Migration der Doppelbindung findet nicht statt. Steht genügend Synthesegas zur

Verfügung, so ist bei dem hier verwendeten Liganden der CO-Einschub in die Alkyl-Metall-Bindung gegenüber der reduktiven oder  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung stark bevorzugt.

Bei der isomerisierungsfreien Hydroformylierung von Oleylalkohol werden bei einem Synthesegasdruck von 20 bar und einer Reaktionszeit von 17 h nur eine Ausbeute an Aldehyden von 41 % erreicht. Bei der Druckerhöhung auf 50 bar steigt, trotz Verkürzung der Reaktionszeit, die Ausbeute an Aldehyden von 96 %. Es bilden sich des 9- und 10-Formyl-Octadecanol. Eine Isomerisierung der Doppelbindung kann ebenfalls nicht beobachtet werden.

### 3.4 Isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester wurden ebenfalls die in Kapitel 3 dargestellten Liganden eingesetzt. Zudem wurden der Einfluss der Reaktionstemperatur, des Synthesegasdrucks und der Rhodiumkonzentration untersucht.

#### 3.4.1 Variation des Liganden

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse zur Ligandenvariation bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester zusammengefasst.

**Tab. 3.6:** Variation der Liganden bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester  
Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, 0,5 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. ÖME,  
Rh:P = 1:10, p = 20 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125°C, t = 16 h

Ligand	Umsatz		Ausbeute	
	ÖME [%]	SME [%]	l-A [%]	b-A [%]
BIPHEPHOS	83	30	32	21
Triphenylphosphin	76	1	0	75
NIXANTPHOS	20	<1	0	19
Tris- <i>ortho</i> -xenylphosphit	0	0	0	0
R-BINAP	5	0	0	5

In Gegenwart des Liganden Tris-*ortho*-xenylphosphit wurde kein Umsatz beobachtet. Da es sich hierbei um einen sterisch sehr anspruchsvollen Liganden handelt, kann die Koordination des Ölsäuremethylesters behindert sein. Bei der reinen Isomerisierung erwies sich dieser Ligand ebenfalls als inaktiv.

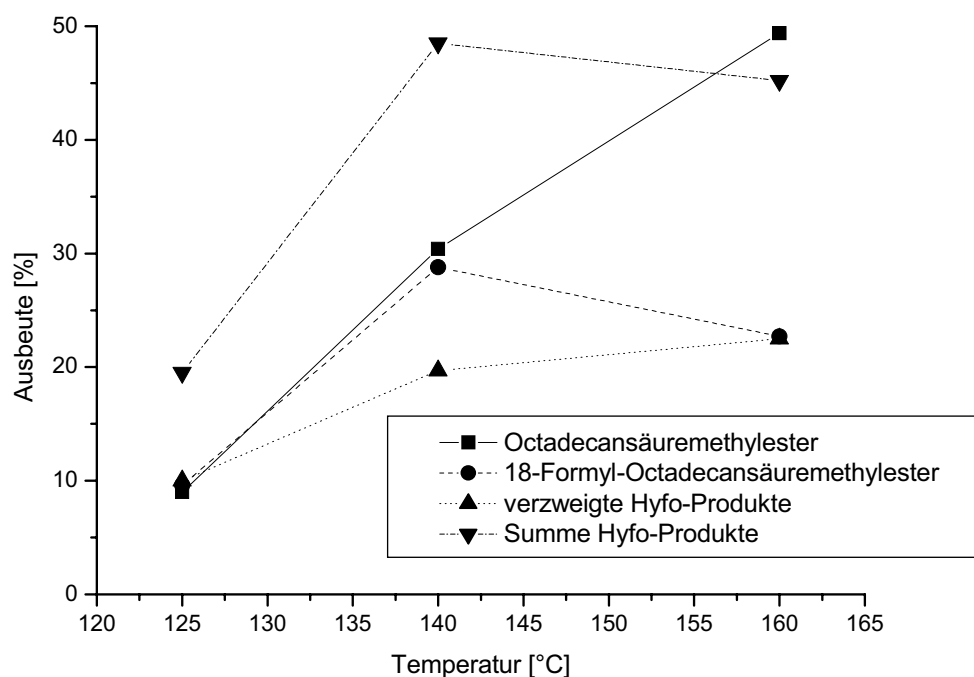
Mit Triphenylphosphin wird ein Umsatz an Ölsäuremethylester von 76 % erreicht, es werden aber, analog zu NIXANTPHOS und R-BINAP nur verzweigte Aldehyde gebildet. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um 9- und 10-Formyl-Octadecansäuremethylester. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da beide Liganden bereits bei der Untersuchung der Migration der Doppelbindung nur geringe Aktivität bzgl. der Isomerisierung gezeigt haben. Bei der Verwendung des chelatisierenden Liganden BIPHEPHOS beträgt der Umsatz an Ölsäuremethylester 83 % und es wird im Gegensatz zu den anderen untersuchten Liganden der 18-

Formyl-Octadecansäuremethylester mit einer Ausbeute von 32 % erhalten. Allerdings entsteht im selben Maße das unerwünscht Hydrierungsprodukt Octadecansäuremethylester [86].

Die Hydrierungs-, Isomerisierungs- und Hydroformylierungseigenschaften eines Katalysators sind eng miteinander verbunden, da sie von dem gleichen Alkyl-Komplex ausgehen. Dieser kann, wie bereits beschrieben die reduktive Eliminierung, die CO-Insertion oder die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung durchlaufen. Welche der Reaktionen tatsächlich oder bevorzugt stattfindet hängt vom Liganden, vom Substrat und von den eingestellten Bedingungen ab. In der aktuellen Literatur findet sich häufig die Verknüpfung zwischen Hydrierung und Isomerisierung. Es gibt aber auch Untersuchung der Kopplung zwischen Hydroformylierung und Hydrierung. Sandee [101] berichtet über einen „umschaltbaren“ Hydroformylierungs-Hydrierungs-Katalysator. Je nach gewählten Reaktionsbedingungen lässt sich die Aktivität des Katalysators steuern.

#### 3.4.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung spielt die Temperatur eine entscheidende Rolle, da sie, wie bereits erwähnt (Kap. 3.2.2), die Stabilität der Alkyl-Komplexe und damit die Isomerisierung beeinflusst. In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse dargestellt.



**Abb. 3.15:** Einfluss der Temperatur bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester  
Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. ÖME,  
Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), p = 20 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), t = 16 h.

Bei einer Temperatur von 125 °C und 20 bar können die sich bildenden Alkyl-Komplexe entweder die Hydrierung, CO-Insertion oder die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung durchlaufen.

Der Octadecansäuremethylester wird mit einer Ausbeute von 9 % erhalten. Die Aldehyde bilden sich mit einer Ausbeute von 20 % und das l:b-Verhältnis beträgt 1. Sowohl der Umsatz an Ölsäuremethylester als auch die Ausbeute an Octadecansäuremethylester und den Hydroformylierungsprodukten nehmen bei Temperaturerhöhung zu, da die Aktivität des Katalysators steigt.

Die Ausbeute an linearen Aldehyden nimmt stärker zu als die Ausbeute an verzweigten Aldehyden. Die Stabilität der Alkyl-Komplexe nimmt mit steigender Temperatur ab, so dass die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung häufiger durchlaufen wird und die Isomerisierungsrate steigt. Dies wird deutlich, da sich mehr lineare Aldehyde bilden. Im mittleren Temperaturbereich wird das beste l:b-Verhältnis von 1,5 erreicht.

Eine weitere Erhöhung auf 160 °C führt dazu, dass die Ausbeute an Octadecansäuremethylester im Gegensatz zu den Aldehyden stetig zunimmt und maximal 49 % erreicht. Die Temperaturerhöhung fördert die reduktive und die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung; die CO-Insertion hingegen und somit auch die Hydroformylierungsprodukte gehen leicht zurück.

Während die Ausbeute an dem linearen Hydroformylierungsprodukt abnimmt, steigen die isomeren Aldehyde leicht an, somit sinkt die Selektivität zum linearen Aldehyd.

Bei den Versuchen zur isomerisierenden Hydroformylierung mit einem Synthesegasdruck von 20 bar ist die Unterscheidung zwischen dem l:b-Verhältnis (lineare : verzweigten Aldehyde) und dem n:i-Verhältnis (18- : 17-Formyl-Octadecansäuremethylester) besonders interessant. In der folgenden Tabelle sind die berechneten Werte für die verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt.

**Tab. 3.7:** l:b- und n:i-Verhältnis bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

Temperatur [°C]	l:b	n:i
125	1	32
140	1,5	35
160	1	10

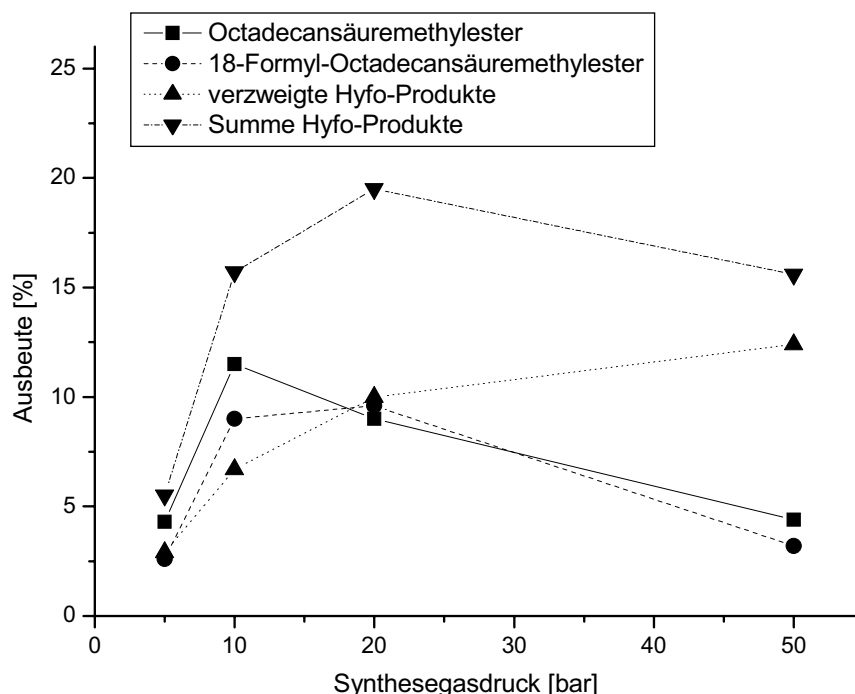
Die Temperaturerhöhung von 125 auf 140 °C führt zu einer höheren Isomerisierungsrate und somit zu einem höheren l:b-Verhältnis. Das n:i-Verhältnis wird ebenfalls geringfügig größer.

Eine weitere Temperatursteigerung auf 160 °C beschleunigt nicht nur die Isomerisierung sondern auch die Hydroformylierung, was zur verstärkten Bildung verzweigter Aldehyde führt. Hierdurch sinkt das l:b-Verhältnis wieder auf 1; allerdings ist das n:i-Verhältnis deutlich kleiner als bei 125 °C. Dies bedeutet, dass der Katalysator bei hohen Reaktionstemperaturen weniger n-selektiv hydroformyliert.

Bei den Versuchen zur reinen Isomerisierung ging bei 160 °C neben der Ausbeute an Aldehyden auch die Ausbeute an Octadecansäuremethylester zurück. Die hohe Temperatur führt dort, unterstützt durch den geringen Synthesegasdruck, zu einer höheren Isomerisierungsrate (siehe Kap. 3.1.3) und zu weniger Hydroformylierung und Hydrierung.

#### 3.4.3 Einfluss des Synthesegasdrucks

Der Druck beeinflusst die Löslichkeit des Synthesegases und somit den Anteil des gelösten Gases in der Mischung. Dies führt zu Änderungen der Kinetik oder zu Variation der Katalysatorzusammensetzung. Zur Quantifizierung dieses Einflusses wurde der Synthesegasdruck zwischen 5 und 50 bar variiert. Die Zusammensetzung des Synthesegases wurde konstant gehalten (Abb. 3.16).



**Abb. 3.16:** Einfluss des Synthesegasdrucks bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester  
Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. ÖME,  
Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125 °C, t = 16 h.

Wie bereits bei der reinen Isomerisierung des Ölsäuremethylesters beobachtet worden ist, setzt bei einem Synthesegasdruck von ca. 5 bar die Hydroformylierung und die Hydrierung ein. Der 18-Formyl-Octadecansäuremethylester und die verzweigten Hydroformylierungsprodukte werden zu gleichen Teilen gebildet ( $l:b = 1$ ). Mit steigendem Druck nimmt sowohl die Hydroformylierung als auch die Hydrierung zu. Bei einem Synthesegasdruck von 10 bar wird mit 1,5 das höchste  $l:b$ -Verhältnis erreicht, das  $n:i$ -Verhältnis beträgt 15.

Wird der Druck auf 20 bar erhöht steigt der Umsatz auf 28 % an, das  $l:b$ -Verhältnis sinkt allerdings wieder auf 1. Bei höheren Drücken ( $>10$  bar) behindert der CO-Druck die Isomerisierung. Dies wiederum führt zu einer geringeren  $l:b$ -Selektivität, da sich weniger Octadecansäuremethylester mit endständiger Doppelbindung bildet. Allerdings erhöht sich das  $n:i$ -Verhältnis von 15 auf 32, d. h. der Katalysator hydroformyliert  $n$ -selektiver. Gleichzeitig nimmt die Ausbeute an Octadecansäuremethylester leicht ab.

Bei einem Synthesegasdruck von 50 bar sinkt der Umsatz auf 20 % und die Ausbeute an Hydrierungsprodukt auf unter 5 %. Die Ausbeute an Hydroformylierungsprodukten nimmt leicht von 20 auf 16 % ab und das  $l:b$ -Verhältnis beträgt nur noch 0,2. Zudem sinkt das  $n:i$ -Verhältnis auf 10. Das bedeutet, bei hohem Synthesegasdruck werden hauptsächlich verzweigte Formyl-Ester gebildet. Dies wird in der Literatur z. T. auf die Verdrängung des Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls durch CO erklärt. Hierdurch gehen die regioselektivitätssteuerenden Eigenschaften und die Isomerisierungsaktivität des Katalysators verloren. Zudem beschleunigt der erhöhte CO-Druck die CO-Insertion im Vergleich zur  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung, was sich ebenfalls in einer geringeren Selektivität niederschlägt.

Der Vergleich der Versuche bei 20 und 50 bar mit den Versuchen bei 5 und 10 bar zeigt, dass die Isomerenverteilung der verzweigten Aldehyde bei hohem Synthesegasdrücken schmaler ist. Dies bedeutet, die Isomerisierung wird bei Synthesegasdrücken über 10 bar beeinträchtigt. Die Konzentration an Kohlenmonoxid in der Reaktionsmischung führt zu einer bevorzugten CO-Insertion. Die reduktive Eliminierung und somit die Hydrierung wird ebenfalls zurückgedrängt.

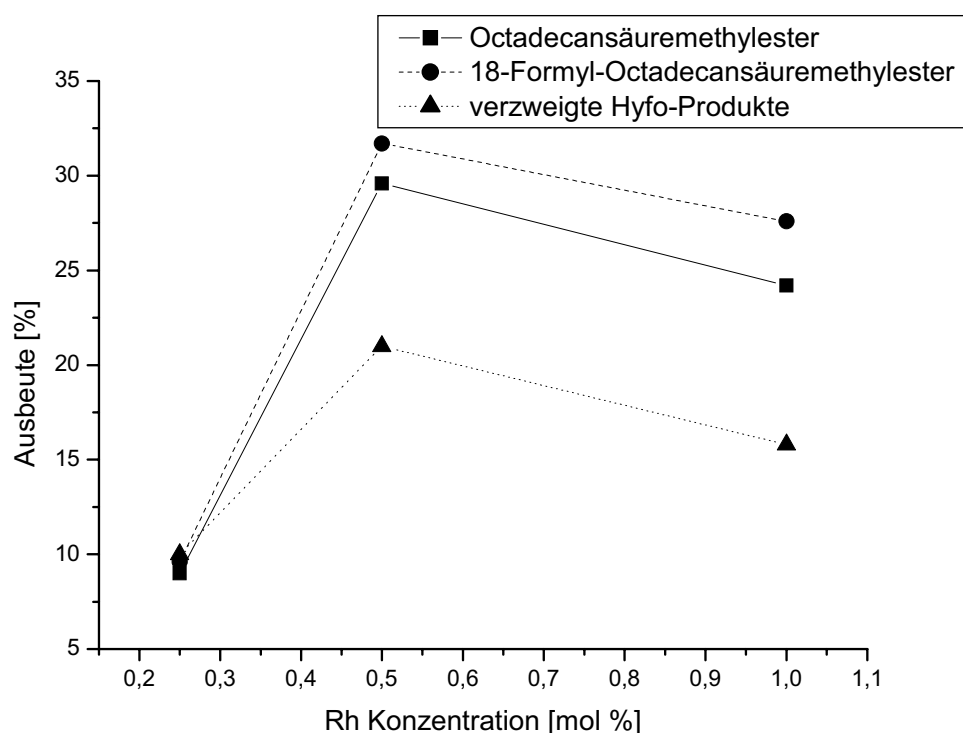
#### 3.4.4 Einfluss der Rhodiumkonzentration

Die Rhodiumkonzentration wurde bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester, analog zur reinen Isomerisierung, zwischen 0,25 und 1 mol % bzgl. Ölsäuremethylester variiert.

Bei der Erhöhung des Rhodiumgehaltes von 0,25 auf 0,5 mol % nimmt der Umsatz von 29 auf 82 % zu, aufgrund der höheren Anzahl an katalytisch aktiven Zentren.

Die Ausbeute an linearem Aldehyd nimmt stärker zu als die Ausbeute an verzweigten Hydroformylierungsprodukten. Hierdurch steigt das l:b-Verhältnis von 1 auf 1,5. Zudem nimmt das n:i-Verhältnis von 32 auf 42 zu.

Bei einer Rhodiumkonzentration von 1 mol % wird ein Umsatz von 65 % erreicht. Die Untersuchungen zur reinen Isomerisierung haben gezeigt, dass die Erhöhung der Metallkonzentration bei geringen Synthesegasdrücken zu einer Beschleunigung der Isomerisierung führt. Hierdurch lässt sich die leichte Steigerung des l:b-Verhältnisses auf 1,7 erklären.



**Abb. 3.17:** Variation der Rhodiumkonzentration bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester, Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol ÖME, Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), p = 20 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125 °C, t = 16 h

Das n:i-Verhältnis liegt mit 34 wieder etwas niedriger. Durch die Erhöhung der Rhodiumkonzentration kann zwar die Bildung des linearen Aldehyds gefördert werden, allerdings lässt sich der unerwünschte Hydrierungsanteil nicht zurückdrängen. In den vorangegangenen Untersuchungen zeigte sich, dass die Hydrierung mit der Isomerisierungsrate zunimmt bzw. wie bei der Variation des Synthesegasdrucks mit geringerer Migration abnimmt.

Die Isomerisierung ( $\beta$ -Hydrid-Eliminierung) und die Hydrierung (reduktive Eliminierung) scheinen abhängig von einander zu sein.



### 3.5 Isomerisierende Hydroformylierung von Oleylalkohol

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol wurden ebenfalls die bereits bekannten Liganden eingesetzt. In den folgenden Kapiteln werden neben den Ergebnissen der Parametervariation die Unterschiede zwischen den beiden Substraten diskutiert.

#### 3.5.1 Variation des Liganden

Die Ergebnisse der Ligandenvariation sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt. Bei der Verwendung der Liganden NIXANTPHOS und R-BINAP bilden sich nur die verzweigten Aldehyde. Dieser Effekt wurde ebenfalls bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester beobachtet.

Die Chromatogramme zeigen, dass beide Liganden in geringem Maße die Migration der Doppelbindung über wenige Kohlenstoffatome ermöglichen. Es bilden sich hauptsächlich 9- und 10-Formyl-Octadecanol.

**Tab. 3.8:** Variation der Liganden bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,5 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA, Rh:P = 1:10, p = 20 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125°C, t = 16 h

Ligand	Umsatz		Ausbeute		
	OA [%]	ODol [%]	ODal [%]	l-A [%]	b-A [%]
BIPHEPHOS	38	5	16	8	9
NIXANTPHOS	14	<1	0	0	13
Tris- <i>ortho</i> -xenylphosphit	12	5	3	0	4
R-BINAP	5	<1	0	0	4

Analog zur isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester wird bei der Verwendung von BIPHEPHOS mit 38 % der höchste Umsatz erreicht. Allerdings lag der Umsatz bei Ölsäuremethylester bei 83 %.

Bei keinem der anderen Liganden bildet sich der lineare Aldehyd durch Hydroformylierung. Im Vergleich zu Ölsäuremethylester ist die Ausbeute an dem linearen Aldehyd mit 8 % deutlich geringer. Die verzweigten Aldehyde bilden sich in gleichem Maße.

Der Hydrierungsanteil ist im Vergleich zu Ölsäuremethylester sehr gering. Dies bedeutet, dass die reduktive Eliminierung bei der Verwendung von Oleylalkohol eine geringere Rolle spielt. Ein weiterer Hinweis auf die Isomerisierungsaktivität des Katalysators bzw. des Liganden ist

die Bildung des Octadecanals (Abb. 3.10). In Gegenwart von BIPHEPHOS erhält man dass durch Isomerisierung entstandene Aldehyd mit einer Ausbeute von 16 %. Die durch Hydroformylierung gebildeten Aldehyde erreichen eine Ausbeute von 17 %.

Das Ergebnis für den Liganden Tris-*ortho*-xenylphosphit, welcher bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester, sowie bei der reinen Isomerisierung keine Aktivität zeigte, ist besonders interessant. Es wird kein linearer Aldehyd aus der Hydroformylierung beobachtet, allerdings entsteht durch Isomerisierung das Octadecanal. Daher wurden noch weitere Untersuchungen mit Tris-*ortho*-xenylphosphit durchgeführt. Diese sind in Kapitel 3.5.5 zusammengefasst.

Im Vergleich zur isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester in Gegenwart des Liganden BIPHEPHOS zeigen sich deutliche Reaktivitätsunterschiede. Bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol mit BIPHEPHOS entstehen deutlich weniger Aldehyde durch Hydroformylierung.

Beim Einsatz von Oleylalkohol scheint bei gleichen Bedingungen die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung gegenüber der reduktiven Eliminierung und der CO-Insertion bevorzugt zu sein. Dies spricht dafür, dass sich die Koordination der beiden Substrate bzw. die Stabilität der gebildeten Alkyl-Komplexe voneinander unterscheiden. Instabilere Komplexe bedeuten eine höhere Isomerisierungsrate. Ist die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung sehr schnell, findet weniger CO-Insertion und reduktive Eliminierung statt.

Die Untersuchungen zur Isomerenverteilung haben zudem gezeigt, dass das Octadecanal sich anreichern kann. Das durch Isomerisierung gebildete Enol wird in den Aldehyd umgewandelt und somit aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Rückreaktion ist nur in geringen Maßen möglich.

#### 3.5.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol zwischen 110 und 160 °C variiert. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Abbildung 3.18 dargestellt.

Bei einer Temperatur von 125 °C beträgt die Ausbeute an Aldehyden 8 % mit einem l:b-Verhältnis von 0,7.

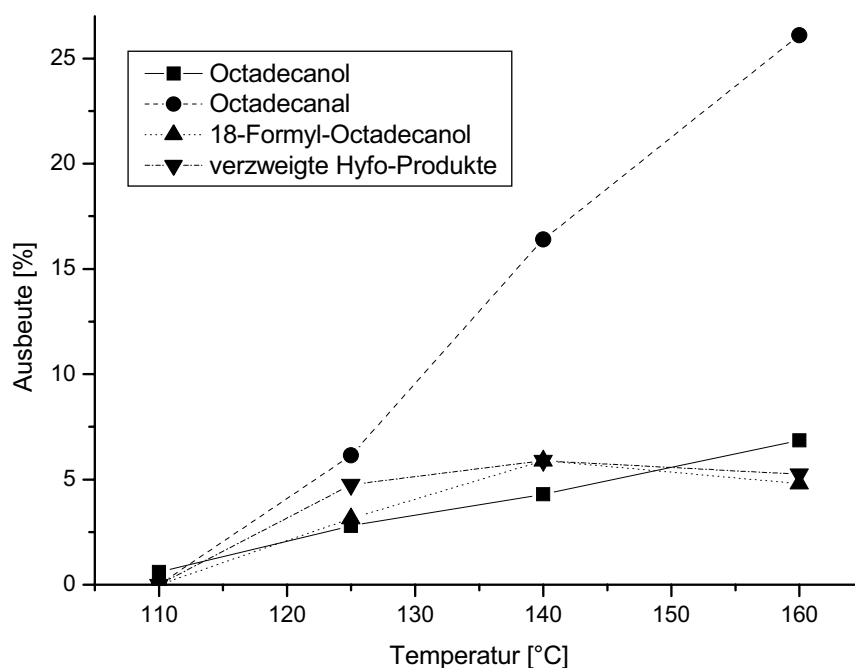
Die Erhöhung auf 140 °C wird führt zu einer Steigerung der Aldehydausbeute auf 12 %, zudem wird das beste l:b-Verhältnis von 1 erreicht.

Steigt die Temperatur 160 °C beträgt die Ausbeute an Aldehyden ca. 10 % mit einem l:b-Verhältnis von 0,9.

Die Ausbeute an Aldehyden ist somit deutlich geringer als bei der Hydroformylierung von Ölsäuremethylester. Hierbei führt die Erhöhung der Temperatur auf 140 °C zunächst zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute. Durch weitere Erhöhung hingegen nimmt die Ausbeute an Hydroformylierungsprodukten leicht ab, das l:b-Verhältnis sinkt von 1,5 auf 1.

Bei der Verwendung von Oleylalkohol bilden sich bei keiner der eingestellten Temperaturen mehr lineare als verzweigte Aldehyde durch Hydroformylierung.

Die Bildung des Hydrierungsproduktes Octadecanol nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur leicht zu.



**Abb. 3.18:** Einfluss der Temperatur bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol  
Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,  
Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), p = 20 bar (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), t = 16 h.

Die Isomerisierung hingegen wird durch die Temperaturerhöhung deutlich gefördert, die Ausbeute an Octadecanal nimmt von 0 auf 25 % zu. Dies bestätigt die Annahme, dass bei steigender Reaktionstemperatur die Alkyl-Komplexe instabiler werden und somit die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung beschleunigt wird. Die reduktive Eliminierung bzw. die CO-Insertion werden zurückgedrängt.

Bei der reinen Isomerisierung konnte gezeigt werden, dass bei geringen Synthesegasdrücken die Bildung des Octadecanals und die Hydrierung unabhängig von der Temperatur sind.

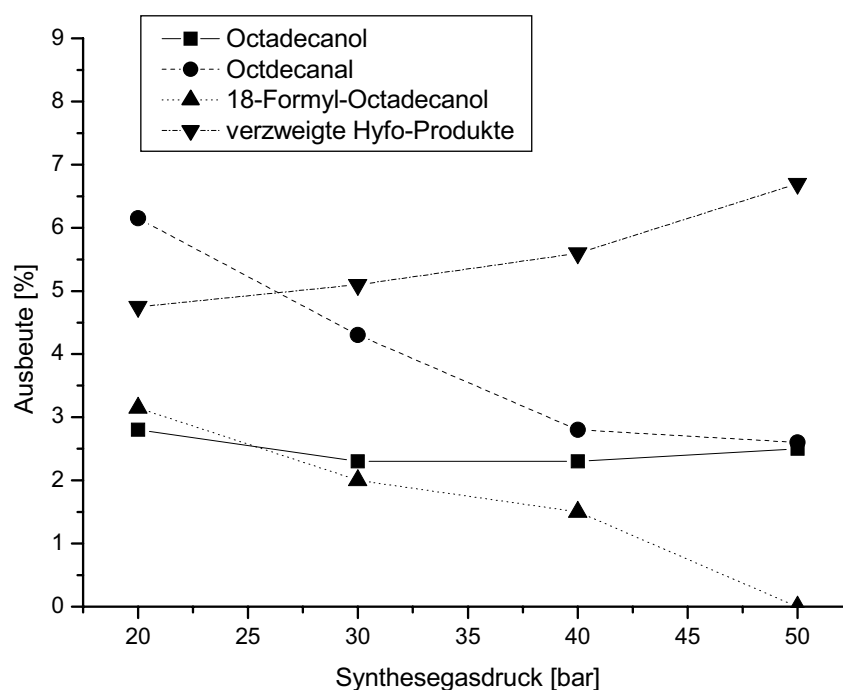
Die Steigerung des Synthesegasdrucks von 2 auf 20 bar führt zu einer Behinderung der Isomerisierung. Bei den Versuchen mit 2 bar Synthesegas wird bei 125 °C eine Ausbeute an Octadecanal von über 20 % erreicht, bei 20 bar hingegen nur 7 %.

Der CO-Druck wirkt sich, wie erwartet, negativ auf die Isomerisierung aus.

Bei 160 °C und 20 bar Synthesegas wird eine Ausbeute Octadecanal von über 25 % erreicht, bei der reinen Isomerisierung hingegen nur 19 %. Die Verstärkung der Isomerisierung durch die Temperaturerhöhung kompensiert die Behinderung der Isomerisierung durch den erhöhten CO-Druck.

#### 3.5.3 Einfluss des Synthesegasdrucks

Zunächst wurde der Einfluss des Synthesegasdrucks auf die isomerisierende Hydroformylierung von Oleylalkohol bei 125 °C untersucht.



**Abb. 3.19:** Einfluss des Synthesegasdrucks bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,

Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125 °C, t = 16 h.

Analog zur isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester steigt mit zunehmendem Synthesegasdruck (> 20 bar) die Ausbeute an verzweigten Aldehyden geringfügig, die Ausbeute an linearem Aldehyd aus der Hydroformylierung sinkt hingegen.

Das l:b-Verhältnis sinkt mit steigendem Synthesegasdruck stetig (0,7; 0,4; 0,3; 0). Wie bereits gezeigt, sinkt die Isomerisierungsrate bei zunehmendem Druck. Die rückläufige Ausbeute an Octadecanal und dem linearen Aldehyd bei höheren Synthesegasdrücken bestätigt diese Aussage.

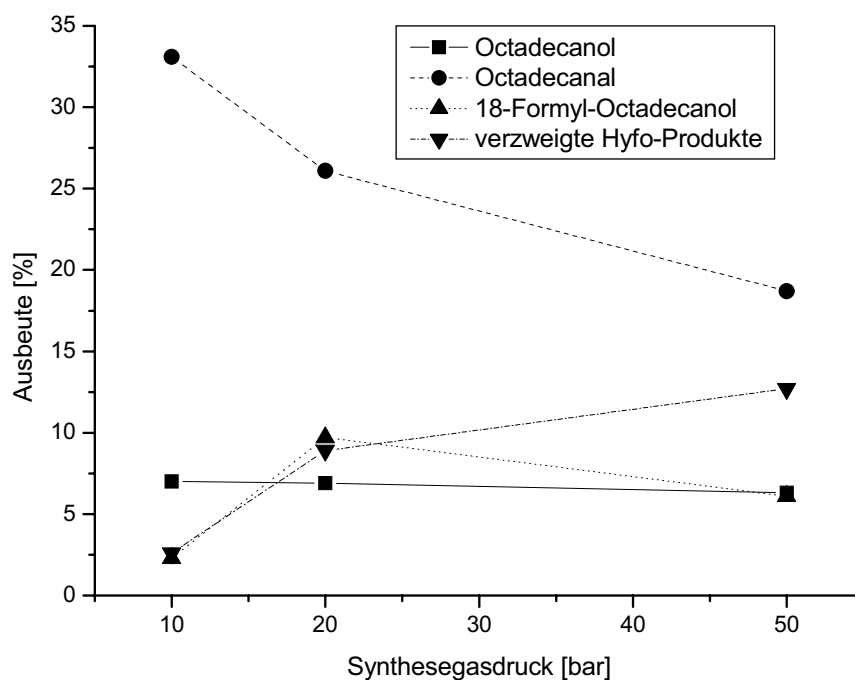
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zur isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester ist der Hydrierungsanteil bei der Verwendung von Oleylalkohol im untersuchten Druckbereich konstant zwischen 2-3 %.

Die Ausbeute an Aldehyden durch Hydroformylierung sinkt leicht und beträgt bei 50 bar 7 %. Sie ist somit deutlich geringer als bei der Verwendung von Ölsäuremethylester.

Die vorhergegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von Oleylalkohol die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und somit die Isomerisierung bei den ausgewählten Reaktionsbedingungen im Vergleich zur reduktiven Eliminierung und CO-Insertion bevorzugt ist. Das durch Isomerisierung und Keto-Enol-Tautomerie des Enols entstehende Octadecanal bildet häufig das Hauptprodukt. Die Hydroformylierung findet nur in geringen Maßen statt.

In Kapitel 3.2.2 konnte gezeigt werden, dass bei höheren Reaktionstemperaturen das durch Isomerisierung entstehende Octadecanal mit steigender Temperatur weiter zunimmt. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen lässt sich dieser Aldehyd eventuell selektiv erzeugen. Daher wurde ebenfalls eine Variation des Synthesegasdrucks bei 160 °C durchgeführt.



**Abb. 3.20:** Einfluss des Synthesegasdrucks bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol  
Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,  
Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 160 °C, t = 16 h.

Bei der Reaktionstemperatur von 160 °C (Abb. 3.20) werden bei den eingestellten Drücken deutlich höhere Ausbeuten an Octadecanal erreicht als bei 125 °C. Durch die Destabilisierung der Alkyl-Komplexe durchlaufen diese deutlich schneller die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung, dies bedeutet eine Erhöhung der Isomerisierungsrate.

Bei 10 bar wird mit 33 % die höchste Ausbeute an Octadecanal erreicht. Außerdem werden Dehydroformylierungsprodukte mit einer Ausbeute von 5 % und Decarbonylierungsprodukte mit einer Ausbeute von 2 % beobachtet.

Hier zeigt sich ebenfalls, dass die Ausbeute an Octadecanal bei steigendem Druck abnimmt, da die Isomerisierung zurückgedrängt wird.

Die Ausbeute an Aldehyden (Hydroformylierung) ist mit 5 % bei einem Synthesegasdruck von 10 bar sehr gering. Das l:b beträgt 1.

Mit der Erhöhung des Drucks auf 20 bar nimmt die Ausbeute an Aldehyden auf 19 % zu und liegt deutlich höher als bei den Versuchen bei einer Reaktionstemperatur von 125 °C.

Das l:b-Verhältnis ist mit einem Wert von 1,1 ebenfalls etwas höher. Dies spricht ebenfalls für eine höhere Isomerisierungsrate im Vergleich zu 125 °C.

Die Steigerung des Drucks auf 50 bar führt zu einer Erhöhung der Ausbeute an verzweigten Aldehyden auf 13 % und zu einer Senkung der Ausbeute an linearen Aldehyden von 10 auf 6 %. Es ergibt sich für das l:b-Verhältnis nur noch ein Wert von 0,5. Dies spricht ebenfalls wieder für die zurückgehende Isomerisierung bei Druckerhöhung und die Verdrängung der Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls.

Die Ausbeute an dem Hydrierungsprodukt Octadecanol ist unabhängig vom Druck und liegt mit 6 und 7 % etwas höher als bei 125 °C.

Bei den vorliegenden Ergebnisse wird wieder deutlich, dass bei der Verwendung von Oleylalkohol die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung und somit die Isomerisierung der entscheidende Schritt ist. Die CO-Insertion und die reduktive Eliminierung spielen nur eine untergeordnete Rolle.

#### **3.5.4 Einfluss der Rhodiumkonzentration**

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol wurde der Einfluss der Rhodiumkonzentration auf die Reaktion untersucht.

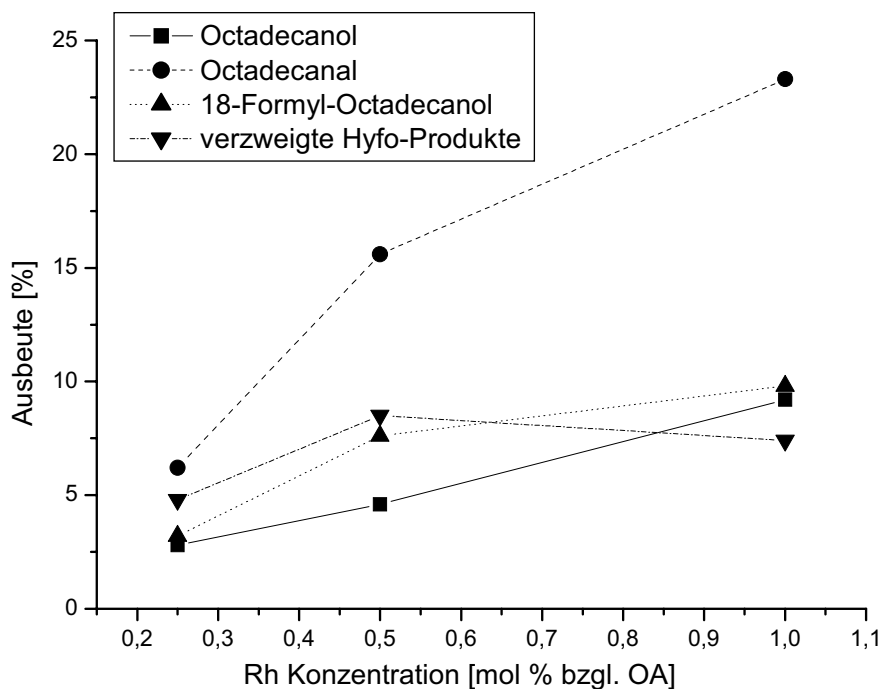
Das Hydrierungsprodukt nimmt mit steigender Rhodiumkonzentration von 3 auf 9 % zu, spielt aber im Vergleich zu den Versuchen mit Ölsäuremethylester eine geringere Rolle.

Die Erhöhung der Metallkonzentration von 0,25 auf 0,5 mol % führt zu einer Steigerung der Ausbeute an Aldehyden aus der Hydroformylierung von 8 auf 16 %.

Zusätzlich wird das l:b-Verhältnis von 0,7 auf 0,9 angehoben. Die höhere Anzahl an aktiven Zentren führt zu einer Zunahme der Reaktionsraten.

Die weitere Erhöhung der Metallkonzentration auf 1 mol % Rhodium hat keinen Einfluss auf die Gesamtausbeute an Aldehyden. Allerdings bilden sich mehr lineare als verzweigte Aldehyde und das l:b-Verhältnis beträgt 1,3.

Die Ausbeute an Octadecanal nimmt ebenfalls mit steigendem Rhodiumgehalt und zwar von 6 auf 23 % zu. Die verstärkte Bildung der linearen Aldehyde sowie die Steigerung der Ausbeute an Octadecanal zeigen, dass die Erhöhung des Metallgehaltes die Isomerisierungsrate positiv beeinflusst.



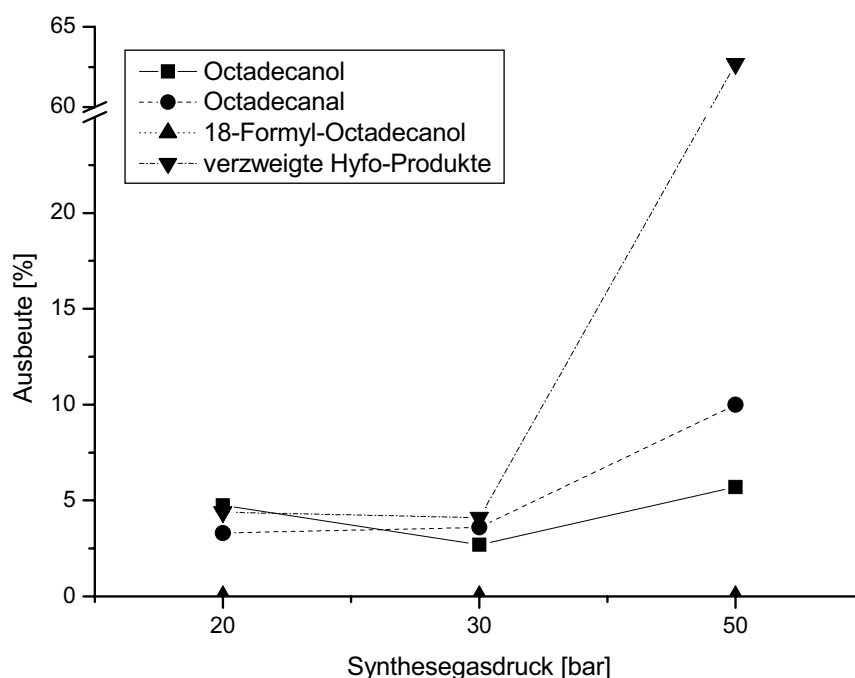
**Abb. 3.21:** Einfluss der Rhodiumkonzentration bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol  
 Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,  
 Rh:P = 1:10 (BIPHEPHOS), (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 125 °C, t = 16 h.

Im Vergleich zur isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester bilden sich deutlich geringere Mengen an Hydroformylierungs- und Hydrierungsprodukten. Auch bei den hohen Metallkonzentrationen ist der CO-Einschub und somit die Hydroformylierung und reduktive Eliminierung gegenüber der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung benachteiligt. Eine Erklärung hierfür könnte eine geringe Alkyl-Komplex-Stabilität bei dem Oleylalkohol sein. In allen Fällen bildet sich als Hauptprodukt Octadecanal.

### 3.5.5 Versuche mit Tris-*ortho*-xenylphosphit

In Kapitel 3.5.1 wurde bereits erwähnt, dass die Ergebnisse bei Verwendung des sterisch anspruchsvollen Monophosphiten Tris-*ortho*-xenylphosphit bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol besonders interessant sind. Es wurde zwar die Bildung von Octadecanal und somit eine Migration der Doppelbindung beobachtet, allerdings bilden sich keine linearen Aldehyde durch Hydroformylierung. Daher wurde in Gegenwart von Tris-*ortho*-xenylphosphit der Einfluss des Synthesegasdrucks untersucht. Bei keinem der eingestellten Synthesegasdrücke bildet sich der lineare Aldehyd durch Hydroformylierung.

Bei einem Synthesegasdruck von 20 bar liegen die Ausbeuten der Produkte Octadecanol, Octadecanal und der verzweigten Produkte nahe beieinander.



**Abb. 3.22 :** Einfluss des Synthesegasdrucks bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol

Bedingungen: 30 g Toluol, 17,5 mmol OA, 0,25 mol % Rh (Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>) bzgl. OA,

Rh:P = 1:10 (Tris-*ortho*-xenylphosphit), (CO:H<sub>2</sub> = 1:1), T = 160 °C, t = 16 h.

Die Erhöhung auf einen Druck von 30 bar hat keinen Einfluss auf die Produkte.

Bei BIPHEPHOS führte die Druckerhöhung zu einer Senkung der Ausbeute an Octadecanal und zu einer leichten Erhöhung der Ausbeute an verzweigten Aldehyden.

Erst bei einem Synthesegasdruck von über 30 bar setzt die Hydroformylierung und die Isomerisierung verstärkt ein.

Bei 50 bar wird eine Ausbeute an verzweigten Aldehyden von 62 % erreicht. In den Chromatogrammen der Versuche wird deutlich, dass es sich bei den Produkten nicht nur um 9- und

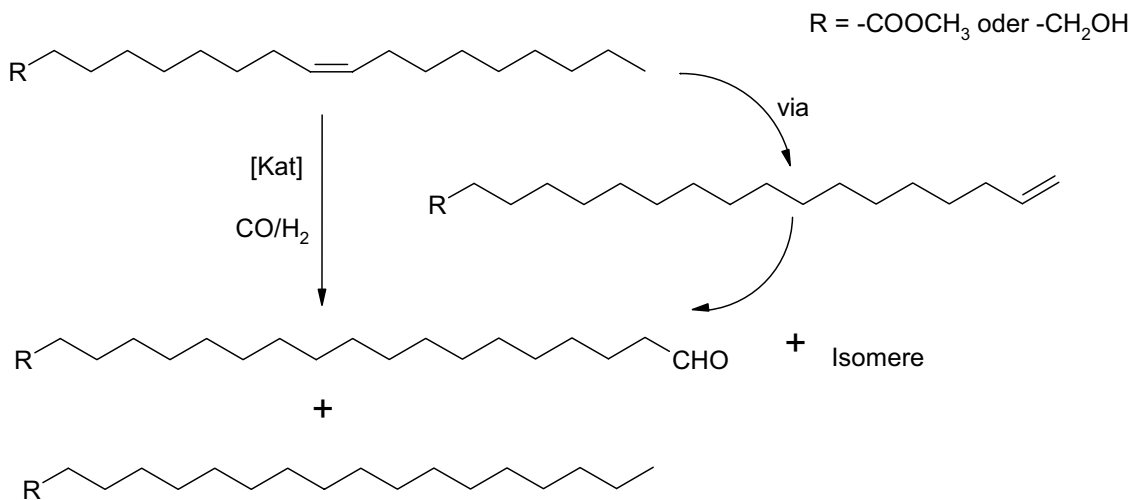


10-Formyl-Octadecanol handelt, sondern es bilden allen möglichen verzweigten Aldehyde. Das Isomerisierungsprodukt Octadecanal wird mit einer Ausbeute von 9 % gebildet.

Bei der Verwendung von BIPHEPHOS betrug die Ausbeute an Octadecanol bei 50 bar nur noch 3 %. Im Gegensatz zu BIPHEPHOS steigt die Isomerisierungsaktivität des Rh/Tris-*ortho*-xenylphosphit Katalysators bei Drücken über 20 bar. Zudem entsteht trotz einer hohen Isomerisierungsrate kein lineares Aldehyd durch Hydroformylierung. Vorstellbar ist, dass bei geringen Synthesegasdrücken zwei Tris-*ortho*-xenylphosphit-Liganden an einem Metallzentrum koordinieren. Somit wird das Metall sterisch blockiert, so dass keine CO-Insertion bzw. keine reduktive Eliminierung mehr stattfinden können.

## 4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die rhodiumkatalysierte Isomerisierung und die isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffen untersucht. In Abbildung 4.1 sind die Reaktionssequenz der isomerisierenden Hydroformylierung sowie die als Nebenreaktion auftretende Hydrierung dargestellt.



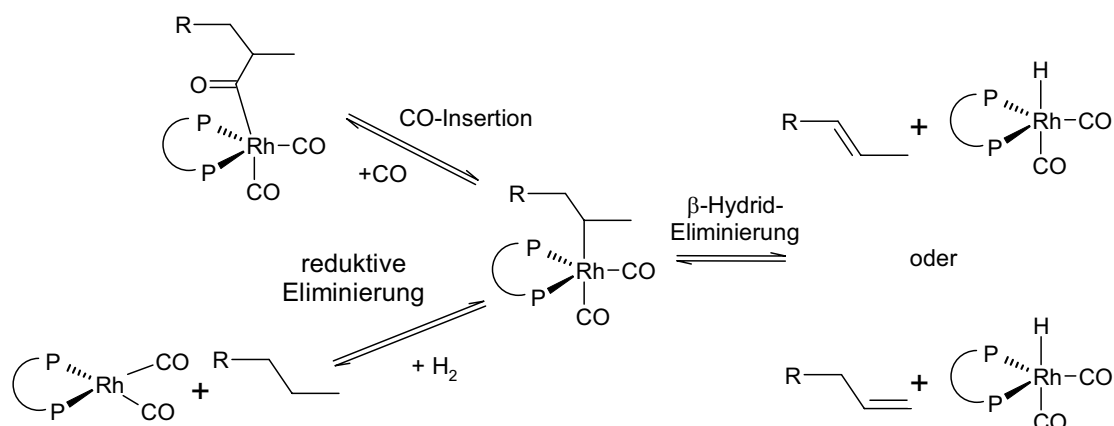
**Abb. 4.1:** Reaktionssequenz der isomerisierenden Hydroformylierung

Die Untersuchungen von Obst [86] haben bereits gezeigt, dass die isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester zum 18-Formyl-Octadecansäuremethylester problematisch ist; als Nebenreaktion wird die Hydrierung der Doppelbindung zum Octadecansäuremethylester (Stearinsäuremethylester) verstärkt beobachtet.

Von besonderem Interesse bei dieser Reaktion ist die Migration der Doppelbindung entlang der Kohlenstoffkette, da zunächst das thermodynamisch ungünstige endständige Isomer gebildet werden muss. Die Untersuchung verschiedener Liganden zeigte, dass der Diphosphitligand BIPHEPHOS die höchste Isomerisierungsaktivität besitzt und als einziger Ligand die Bildung des linearen Aldehyds durch Hydroformylierung ermöglicht.

Da neben dem Katalysator bzw. den Liganden und den Reaktionsbedingungen das Substrat einen großen Einfluss auf den Mechanismus und somit auf den Reaktionsverlauf hat wurden in dieser Arbeit Ölsäuremethylester und Oleylalkohol als Substrate verwendet, die sich nur durch die funktionelle Gruppe und nicht in der Position der Doppelbindung unterscheiden.

Der Mechanismus in Abbildung 4.2 verdeutlicht die möglichen Reaktionswege.



**Abb. 4.2:** Reaktionsmöglichkeiten des Rhodium-Alkylkomplexes

Der Alkyl-Komplex in der Mitte von Abbildung 4.2 kann drei mögliche Reaktionsschritte durchlaufen: Hydrierung (reduktive Eliminierung), Isomerisierung ( $\beta$ -Hydrid-Eliminierung) und Hydroformylierung (CO-Insertion). Je nach dem welche Reaktionsbedingungen eingestellt werden und welche Substrate verwendet werden, konkurrieren diese Reaktionen miteinander.

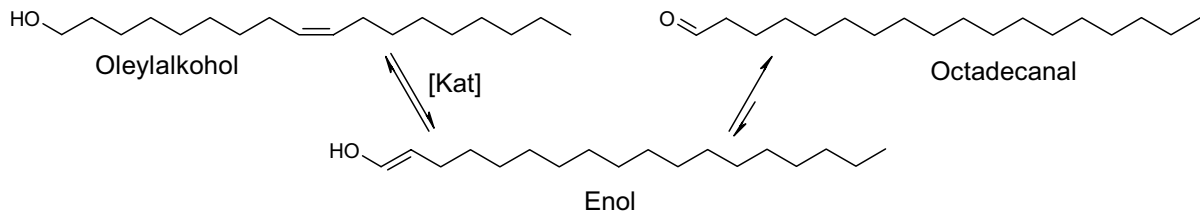
Zunächst wurde die reine **Isomerisierung** der Doppelbindung untersucht, die Ergebnisse wurden anschließend auf die isomerisierenden Hydroformylierung übertragen. Zur Unterdrückung der unerwünschten Nebenreaktionen, der direkten Hydroformylierung und der Hydrierung, wurden diese Versuche bei geringem Synthesegasdruck durchgeführt, was zu einer stärkeren Isomerisierung führt.

Bei der **Isomerisierung von Ölsäuremethylester** stehen die durch Migration der Doppelbindung erzeugten Isomere im Gleichgewicht zueinander. Die Verteilung zeigte, dass kein Isomer deutlich bevorzugt ist. Der 17-Octadecensäuremethylester ist im Vergleich zu den Isomeren mit einer internen Doppelbindung erwartungsgemäß benachteiligt. Der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Octadecensäuremethylester, der durch die Konjugation bevorzugt sein sollte, wird nur mit einer Ausbeute von 3-4 % gebildet.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie der Katalysatorkonzentration beeinflusst die Isomerisierung positiv. In der Literatur werden hohe Synthesegasdrücke als negativ für die Isomerisierung bewertet. Die Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass dies im Falle des Ölsäuremethylesters erst bei einem Synthesegasdruck von über 10 bar zutrifft.

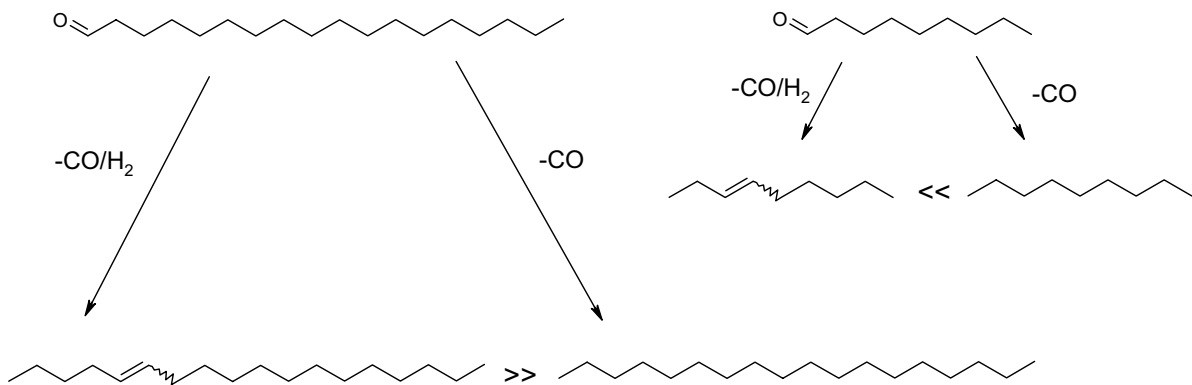
#### 4. Zusammenfassung

Bei der **Isomerisierung von Oleylalkohol** wurden bei der Ligandenvariation Unterschiede zu Ölsäuremethylester festgestellt. Durch die Migration der Doppelbindung bildet sich das Enol, dieses wird durch Keto-Enol-Tautomerie in den entsprechenden Aldehyd Octadecanal umgewandelt.



**Abb. 4.3:** Bildung des Aldehyds durch Isomerisierung

Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Octadecanals. Allerdings führt die Bildung des Octadecanals dazu, dass das Enol und somit das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Isomer ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Ein Langzeitversuch zeigte, dass sich Octadecanal anreichert. Wird durch die Anreicherung eine bestimmte Konzentration erreicht, so wird das Octadecanal durch Dehydroformylierung zu isomeren Heptadecenen und durch Decarbonylierung zu Heptadecan umgesetzt, wobei die Dehydroformylierung bevorzugt ist.



**Abb. 4.4:** Dehydroformylierungs- und Decarbonylierungsprodukte

Die durchgeführten Vergleichsversuche zur Dehydroformylierung von Nonanal zeigten den Einfluss des Substrates auf den Verlauf der Reaktion. Der Einsatz des kürzerkettigen Nonanals führte ebenfalls zu Dehydroformylierung und Decarbonylierung. Allerdings war hier die Decarbonylierung deutlich bevorzugt. Dies bedeutet, dass beim längerkettigen Octadecanal nach der oxidativen Addition des Aldehyds an den Katalysatorkomplex und der Extrusion des Kohlenmonoxids die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung bevorzugt ist. Beim Nonanal

hingegen erfolgt nach der Extrusion die reduktive Eliminierung und somit die Entstehung des Alkans.

Beim Einsatz von Oleylalkohol bilden sich im Gegensatz zu Ölsäuremethylester keine Nebenprodukte durch Hydroformylierung und ein deutlich geringerer Anteil an Hydrierungsprodukten.

Diese Untersuchungen liefern die ersten Hinweise auf die unterschiedliche Stabilität der gebildeten Alkyl-Komplexe. Während die Katalysator-Oleylalkohol-Komplexe häufiger die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung durchlaufen, findet bei den Katalysator-Ölsäuremethylester-Komplexen eher eine CO-Insertion und anschließend die reduktive Eliminierung statt.

Die **isomerisierungsfreie Hydroformylierung** von Fettstoffen verläuft bei geeigneten Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Triphenylphosphin mit Ausbeuten über 90 %.

Die **isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester** wurde in Gegenwart von BIPHEPHOS durchgeführt. Bei hohen Umsätzen entsteht als Hauptprodukt der lineare Aldehyd in Ausbeuten bis zu 32%, in gleichem Maße bildet sich das Hydrierungsprodukt Octadecansäuremethylester. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer Steigerung der Isomerisierungsrate, aber ebenfalls zu einer Erhöhung der Hydrierrate. Die Gesamtausbeute an Hydroformylierungsprodukten nimmt zunächst durch die Steigerung der Katalysatorkonzentration zu, bleibt jedoch danach annähernd konstant. Allerdings ist eine Abnahme der Selektivität bezüglich des linearen Aldehydes zu beobachten.

Durch die Erhöhung des Synthesegasdrucks (= 50 bar) bilden sich deutlich mehr verzweigte Aldehyde. Dies wird durch die Verdrängung des Liganden aus der Koordinationssphäre sowie durch die Beeinträchtigung der Isomerisierung durch die erhöhte Kohlenmonoxidkonzentration begründet.

Bei der **isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol** führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur ebenfalls zu einer deutlichen Steigerung der Isomerisierung, so dass die Ausbeute an Octadecanal stark ansteigt. Die Hydrierprodukte nehmen leicht zu und spielen im Vergleich zu Ölsäuremethylester nur eine geringe Rolle. Die Hydroformylierungsprodukte werden von der Temperaturerhöhung hingegen kaum beeinflusst und bilden sich in geringen Ausbeuten. Zudem entstehen gleiche Mengen an verzweigten und linearen Aldehyden. Wie bereits bei der reinen Isomerisierung beobachtet, scheint die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung beim Alkyl-Komplex in Falle des Oleylalkohol gegenüber der reduktiven Eliminierung und der CO-Insertion bevorzugt zu sein, im Gegensatz zur isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester.

Der Einfluss des Synthesegasdrucks ist ebenfalls geringer als beim Ölsäuremethylester. Die sinkende Ausbeute an Octadecanal zeigt, dass mit steigendem Druck die Isomerisierung behindert wird. Die Ausbeute an dem linearen Hydroformylierungsprodukt sinkt auf Null; die verzweigten Aldehyde hingegen nehmen leicht zu. Die Variation des Synthesegasdrucks bei höherer Temperatur zeigte, dass die Ausbeute an Octadecanal und somit die Isomerisierungsrate noch deutlich erhöht werden kann.

Die Erhöhung der Rhodiumkonzentration bei der isomerisierenden Hydroformylierung von Oleylalkohol führte analog zu Ölsäuremethylester zu einer Erhöhung der Isomerisierungsrate. Dies zeigt sich wiederum in den steigenden Ausbeuten an Octadecanal und an den linearen Aldehyden der Hydroformylierungsreaktion. Es entstehen mehr lineare als verzweigte Aldehyde.

Bei der Untersuchung in Gegenwart des sterisch anspruchsvollen **Monophosphitliganden Tris-ortho-xenylphosphit** konnte beobachtet werden, dass der Komplex die Isomerisierung der Doppelbindung katalysiert, aber keine n-selektive Hydroformylierung stattfindet. Es entstehen ausschließlich verzweigte Aldehyde.

Der Vergleich der Substrate sowie die Untersuchungen mit Nonanal zeigen deutlich den Einfluss des Substrates auf den Katalysezyklus. Welche Reaktionen nach der Bildung des Alkyl-Komplexes stattfinden, hängt stark von der Stabilität des Komplexes und somit von der Reversibilität bzw. Irreversibilität eines Schrittes und der genauen Struktur des Substrates ab.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Chemikalien

In der folgenden Tabelle sind die Lieferanten sowie die Reinheit aller verwendeten Chemikalien zusammengefasst. Alle Substanzen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**Tab. 5.1:** Verwendete Chemikalien, Lieferanten und Reinheiten

<b>Chemikalie</b>	<b>Lieferant</b>	<b>Reinheit</b>
Aceton	Solvadis	technisch
Acetonitril	Acros	technisch
Acetylacetonatodicarbonylrhodium	Umicore	39,65 Gew. % Rh
Argon	Air Liquide	4.8
R(+)-BINAP	Strem Chemicals	98 %
2,2'-Biphenol	Acros	99 %
Chloroform	Acros	redestilliert
Diethylether	Kraemer & Martin	technisch
Dimethyldisulfid	Acros	p. A.
n-Dodecan	Acros	99 %
Ethylacetat	Riedel de Haen	technisch
n-Hexan	Acros	95 %
Iod	Merck	doppelt sublimiert
Kalium(III)-hexacyanoferrat	Acros	p. A.
Kohlenmonoxid	BASF	3.7
Methanol	Acros	99 %
Methy-tert-Butylether	Hüls	technisch
Natriumhydroxid	Merck	p. A.
Natriumsulfat	Acros	99 %
Natriumthiosulfat	Merck	p. A.
NIXANTHPHOS	Strem Chemicals	98 %

## 5. Experimenteller Teil

---

n-Nonanal	Sigma-Aldrich	98 %
Oleylalkohol	Cognis	94 %
Ölsäuremethylester	Cognis	93 %
Phosphortrichlorid	Acros	98 %
Synthesegas	BASF	99.9 %
3-tert-Butyl-4-Hydroxyanisol	Fluka	>98 %
Toluol	Acros	p. A.
Toluol	Acros	>99,8 %
Triethylamin	Acros	99 %
Trisorthoxenylphosphit	Acros	95 %
Triphenylphosphin	Acros	99 %
Wasserstoff	Air Liquide	3.0

---



## 5.2 Quantitative Analytik

Die quantitativen Analysen wurden mit einem Gaschromatographen von Hewlett Packard (HP 6890 Series) durchgeführt, der mit einem massenselektiven Detektor ausgestattet ist. In Tabelle 5.2 sind die Spezifikationen der verwendeten unpolaren Kapillarsäule (HP 5) zusammengefasst.

**Tab. 5.2:** Kenngrößen der Kapillarsäule

<b>Kenngröße</b>	<b>Wert</b>
Modell-Nr.	HP 19091S-433
Material	5 % Phenyl-methylsiloxan
max. Temperatur	325 °C
Länge	30 m
Durchmesser	250 µm
Filmdicke	0,25 µm

Das Injektionsvolumen betrug 1 µL und es wurde ein Splitverhältnis von 160:1 eingestellt. Als Trägergas diente Helium.

Das verwendete Temperaturprofil ist in der Tabelle 5.3 dargestellt.

**Tab. 5.3:** Temperaturprofil

<b>Kenngröße</b>	<b>Wert</b>
Starttemperatur	60 °C
Startzeit	2 min
Rampe	7 °C / min
Endtemperatur	290°C
Endzeit	2 min
Laufzeit	36 min

Der Gaschromatograph wurde jeweils für den entsprechenden Konzentrationsbereich kalibriert. Als interner Standard diente bei allen Versuchen n-Dodecan. Der erhaltene Kalibrierfaktor für Ölsäuremethylester wurde für alle ungesättigten Isomere verwendet. Das gleiche

gilt für die Versuche mit Oleylalkohol. Die Hydrierungsprodukte beider Substrate wurden separat kalibriert. Bei den Hydroformylierungsprodukten wurde zunächst eine isomerisierungsfreie Hydroformylierung der Substrate durchgeführt. Im Falle des Ölsäuremethylesters wurden die entstandenen verzweigten Aldehyde destillativ abgetrennt und anschließend kalibriert. Die hydroformylierten Produkte des Oleylalkohols wurden säulenchromatographisch abgetrennt. Bei beiden Substraten wurden die bestimmten Kalibrierfaktoren der verzweigten Aldehyde auf alle erhaltenen Isomere übertragen.

## 5.3 Qualitative Analytik

### 5.3.1 GC-MS

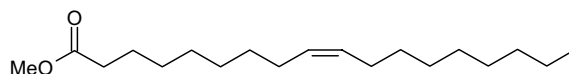
Die qualitative Analyse der Haupt- und Nebenprodukte der durchgeführten Versuche erfolgt ebenfalls mittels Gaschromatographie. Die verwendeten Einstellungen wurden bereits in Kapitel 5.2 beschrieben. Die Fragmentierungsmuster der Edukte und Produkte befinden sich im folgenden Abschnitt 5.3.2.

### 5.3.2 Charakterisierung der Produkte und Edukte mittels GC-MS

In diesem Kapitel sind die Fragmentierungsmuster der Edukte und Produkte zusammengefasst.

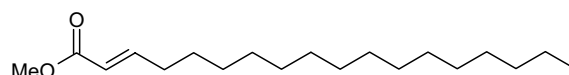
#### 5.3.2.1 Octadecensäuremethylester

a) Ölsäuremethylester



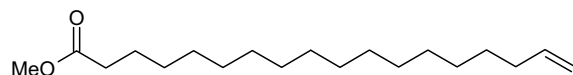
MS  $m/z$  = 55 (100), 69 (60), 74 (55), 83 (43), 97 (36), 264 (31), 222 (15), 180 (10), 296 (2) ( $M^+$ )

b)  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Octadecensäuremethylester



MS  $m/z$  = 87 (100), 55 (81), 113 (52), 81 (48), 74 (39), 69 (36), 265 (21), 127 (16), 222 (13), 180 (9), 199 (9), 296 (2) ( $M^+$ )

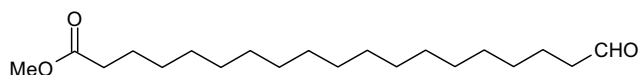
c) 17-Octadecensäuremethylester



MS  $m/z$  = 55 (100), 74 (58), 69 (49), 87 (36), 97 (24), 264 (14), 222 (6), 180 (5), 123 (7), 296 (2) ( $M^+$ )

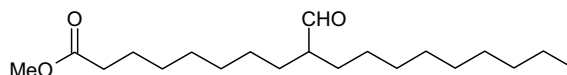
**5.3.2.2 Hydroformylierungsprodukte des Ölsäuremethylesters**

a) 18-Formyl-Octadecensäuremethylester



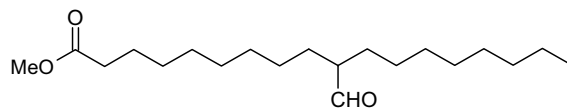
MS  $m/z$  = 74 (100), 55 (93), 98 (57), 87 (52), 283 (24), 112 (18), 298 (15), 251 (11), 227 (8)

b) 9-Formyl-Octadecensäuremethylester



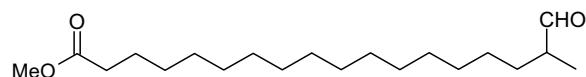
MS  $m/z$  = 55 (100), 87 (62), 57 (57), 74 (47), 69 (41), 83 (26), 97 (19), 143 (13), 255 (4), 298 (4)

c) 10-Formyl-Octadecensäuremethylester



MS  $m/z$  = 55 (100), 57 (68), 74 (51), 87 (44), 69 (44), 98 (22), 143 (10), 185 (4), 199 (4), 298 (4), 255 (4)

c) 17-Formyl-Octadecansäuremethylester



MS  $m/z$  = 55 (100), 58 (62), 74 (57), 69 (41), 87 (33), 98 (23), 269 (4), 237 (3), 298 (2)

Der Massenpeak wird bei den meisten Isomeren nicht beobachtet, da die eingeführte Formyl-Gruppe sofort abgespalten wird.

Die Isomere können im Massenspektrum gut zugeordnet werden, da mit steigendem Abstand der Formyl- von der Ester-Gruppe die Intensität des Massenpeaks 74 zunimmt. Beim 18-Formyl-Octadecansäuremethylester erreicht sie schließlich einen Wert von 100. Die Masse 74 entsteht durch McLafferty-Umlagerung; diese ist der folgenden Abbildung dargestellt.

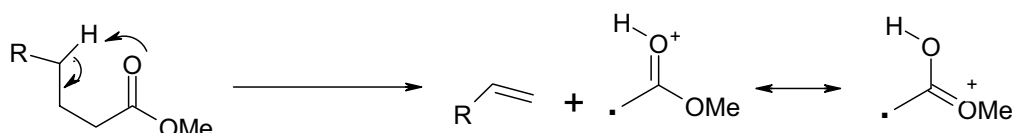


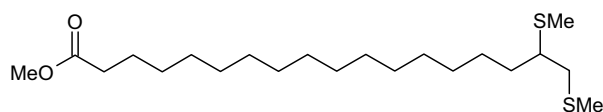
Abb. 5.1: McLafferty-Umlagerung

Mit größer werdendem Abstand zwischen der Ester- und der Formyl-Gruppe wird die McLafferty-Umlagerung immer stärker bevorzugt.

### 5.3.2.3 Dimethyldisulfid-Derivate des Octadecensäuremethylester

Zur Bestimmung der Doppelbindungsstellung wurden die Octadecensäuremethylester derivatisiert (Kapitel 5.5.2). Hierdurch erhält man im Massenspektrum charakteristische Fragmente. Bei den hier analysierten Derivaten werden jeweils nur diese Fragmente angegeben.

a) Derivat des 17-Octadecensäuremethylesters

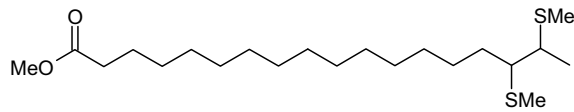


MS  $m/z$  = 329 (100), 61 (53)

## 5. Experimenteller Teil

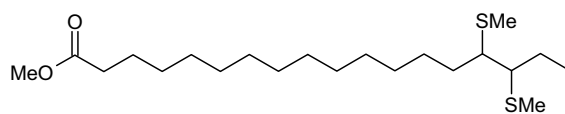
---

### b) Derivat des 16-Octadecensäuremethylesters



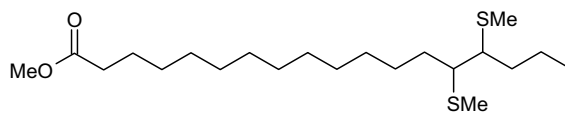
MS  $m/z$  = 315 (100), 75 (31)

### c) Derivat des 15-Octadecensäuremethylesters



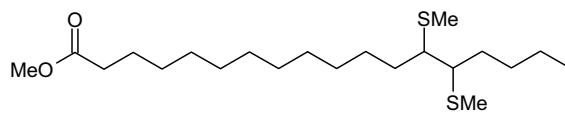
MS  $m/z$  = 301 (100), 89 (55)

### d) Derivat des 14-Octadecensäuremethylesters



MS  $m/z$  = 287 (100), 103 (48)

### e) Derivat des 13-Octadecensäuremethylesters

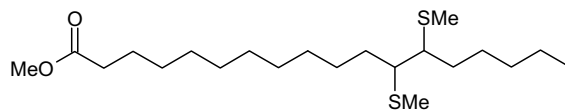


MS  $m/z$  = 273 (100), 117 (53)

## 5. Experimenteller Teil

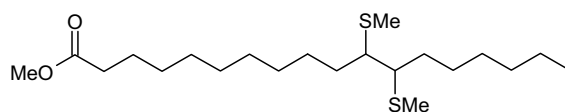
---

### f) Derivat des 12-Octadecensäuremethylesters



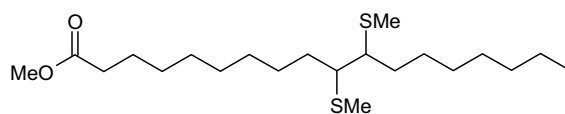
MS  $m/z$  = 259 (100), 131 (54)

### g) Derivat des 11-Octadecensäuremethylesters



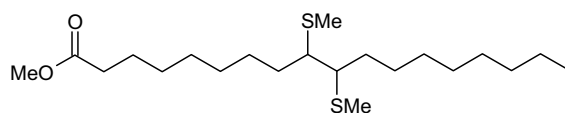
MS  $m/z$  = 245 (100), 145 (54)

### h) Derivat des 10-Octadecensäuremethylesters



MS  $m/z$  = 231 (100), 159 (55)

### i) Derivat des 9-Octadecensäuremethylesters

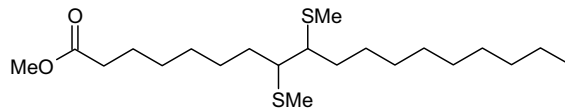


MS  $m/z$  = 217 (100), 173 (67)

## 5. Experimenteller Teil

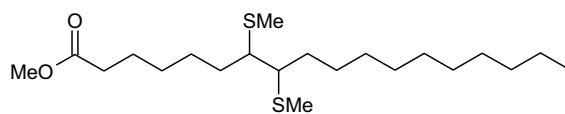
---

### j) Derivat des 8-Octadecensäuremethylesters



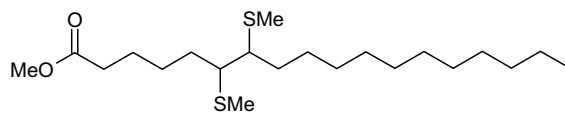
MS  $m/z = 203$  (100), 187 (80)

### k) Derivat des 7-Octadecensäuremethylesters



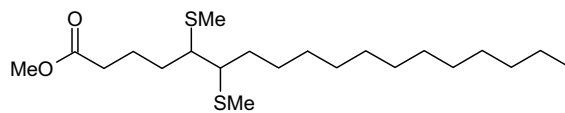
MS  $m/z = 201$  (100), 189 (60)

### l) Derivat des 6-Octadecensäuremethylesters



MS  $m/z = 215$  (100), 175 (42)

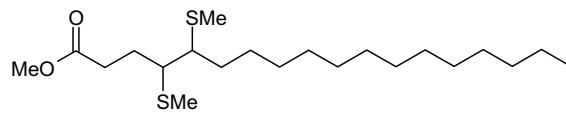
### m) Derivat des 5-Octadecensäuremethylesters



Spezifische Massen:  $m/z = 229$  (100), 161 (75)

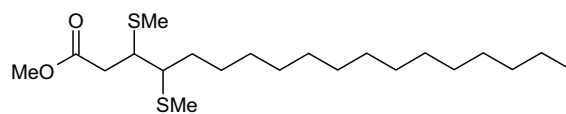


n) Derivat des 4-Octadecensäuremethylesters



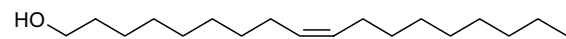
Spezifische Massen:  $m/z = 243$  (100),  $147$  (48)

o) Derivat des 3-Octadecensäuremethylesters



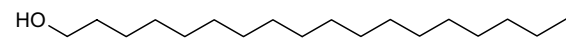
MS  $m/z = 257$  (100),  $133$  (7)

#### 5.3.2.4 Oleylalkohol



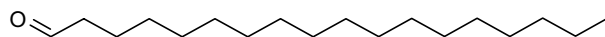
MS  $m/z = 55$  (100),  $82$  (96),  $67$  (86),  $81$  (74),  $96$  (68),  $69$  (57),  $83$  (46),  $123$  (15),  $250$  (10),  $152$  (4)

#### 5.3.2.5 Octadecanol



MS  $m/z = 55$  (100),  $83$  (81),  $69$  (78),  $97$  (70),  $111$  (36),  $125$  (15),  $139$  (5),  $224$  (3),  $252$  (1)

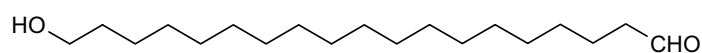
### 5.3.2.6 Octadecanal



MS  $m/z$  = 57 (100), 82 (89), 55 (85), 96 (63), 69 (48), 109 (20), 123 (14), 137 (8), 250 (6), 222 (6), 194 (4)

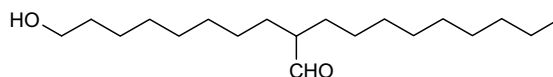
### 5.3.2.7 Hydroformylierungsprodukte des Oleylalkohols

a) 18-Formyl-Octadecanol



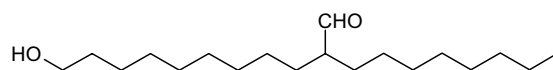
MS  $m/z$  = 55 (100), 69 (57), 82 (56), 57 (45), 96 (34), 109 (15), 111 (14), 123 (8), 135 (5), 152 (2)

b) 9-Formyl-Octadecanol



MS  $m/z$  = 55 (100), 57 (77), 82 (64), 69 (60), 111 (17), 121 (10), 136 (7), 156 (3), 170 (2)

c) 10-Formyl-Octadecanol



MS  $m/z$  = 55 (100), 57 (74), 82 (53), 69 (60), 96 (38), 111 (15), 144 (8), 180 (2)

### 5.3.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie wurde zur Überprüfung des synthetisierten Liganden BIPHEPHOS verwendet. Dieser wurde zur Untersuchung in  $\text{CDCl}_3$  gelöst. Zur Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde ein DRX-400-Spektrometer der Firma Bruker verwendet.

## **5.4 Isolierung von Verbindungen**

Zur Kalibrierung der Produkte aus den Hydroformylierungsreaktionen wurden mit beiden Substraten eine isomerisierungsfreie Hydroformylierung mit Triphenylphosphin durchgeführt und die erhaltenen verzweigten Aldehyde aufgereinigt.

Zur Derivatisierung des Isomerengemisches des Octadecensäuremethylesters wurde dieser wie oben beschrieben isomerisiert und anschließend aufgearbeitet.

### **5.4.1 Destillation**

Zur Reinigung der Hydroformylierungsprodukte des Ölsäuremethylesters wurde zunächst das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung fraktionierend destilliert ( $1,5 \cdot 10^{-1}$  mbar, 155 °C). Das Destillat enthält 72 % isomere Formyl-Octadecensäuremethylester und wurde für die Kalibrierung verwendet.

Das Isomerengemisch des Octadecensäuremethylesters wurde ebenfalls nach dem Entfernen des Lösungsmittels destilliert ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  mbar, 120°C). Das Produkt enthält 94 % Isomere und wurde mit Dimethylsulfid derivatisiert.

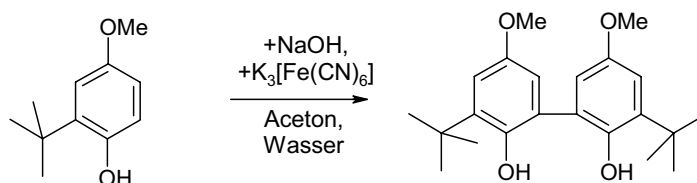
### **5.4.2 Säulenchromatographie**

Die Hydroformylierungsprodukte des Oleylalkohols wurden nach dem Entfernen des Lösungsmittels Toluol säulenchromatographisch gereinigt. Hierzu wurde eine 30 cm lange Kieselgelsäule mit einem Durchmesser von 2,5 cm verwendet. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Cyclohexan:Isopropanol (10:1 – 5:1). Nach der Vereinigung der entsprechenden Fraktionen wurde das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt. Die Mischung enthält 96 % Aldehyde, die zur Kalibrierung verwendet wurden.

## 5.5 Versuchsvorschriften

### 5.5.1 Synthese des Liganden BIPHEPHOS

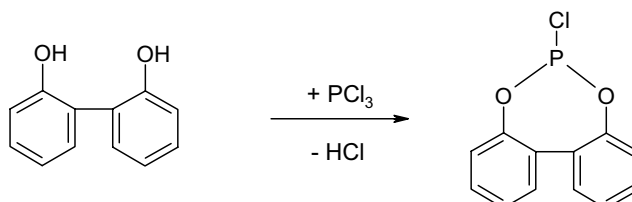
a) Synthese des 3,3'-Di-tert.-butyl-5,5'-Dimethoxy-Biphenyl-2,2'-Diols



**Abb. 5.2:** Synthese des 3,3'-Di-tert.-butyl-5,5'-Dimethoxy-Biphenyl-2,2'-Diols

27,0 g (0,15 mol) 3-tert-butyl-4-hydroxyanisol werden in 300 mL Aceton gelöst und zu einer Lösung aus 49,5 g (0,15 mol) K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] und 6,0 g (0,15 mol) NaOH in 300 mL Wasser gegeben. Anschließend wird die Mischung 5 min stark geschüttelt und mit 1,5 L dest. Wasser versetzt. Es wird 3 mal mit je 300 mL Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und einmal mit 300 mL dest. Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird die Lösung bis zur Trockne eingedunstet. Der erhaltene Feststoff wird in ca. 100 mL Methanol aufgenommen und abfiltriert und nochmals mit wenig Methanol gewaschen und dann getrocknet. Man erhält ca. 20 g eines weißen bis rosa Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 228 °C.

b) Synthese des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorochloridits

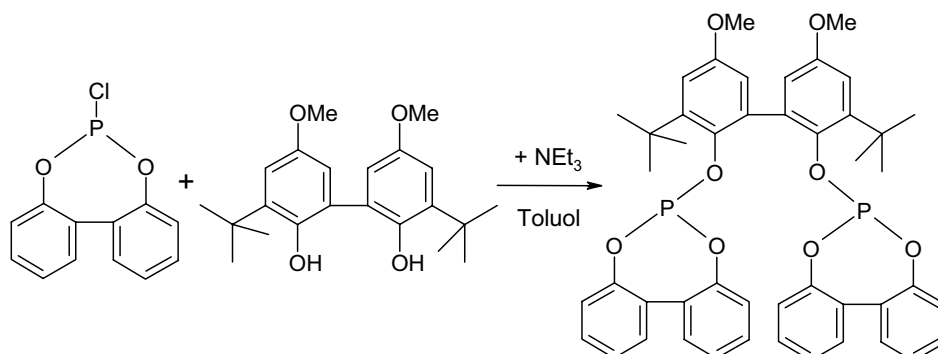


**Abb. 5.3:** Synthese des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorochloridits

56,2 g (0,30 mol) 2,2'-Biphenol werden in 102 mL (154,2 g, 1,124 mol) PCl<sub>3</sub> gelöst und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Erwärmen setzt eine starke HCl-Entwicklung ein. Das nicht verbrauchte PCl<sub>3</sub> wird abdestilliert.

Anschließend wird das Produkt mittels einer Vakuumdestillation (Sdp. 118°C, p = 20 mbar) gereinigt. Man erhält ca. 60 g eines hydrolyseempfindlichen, gelblichen Öls.

### c) Synthese des BIPHEPHOS



**Abb. 5.4:** Synthese des BIPHEPHOS

13 g (50,4 mmol) 1,1'-Biphenyl-2,2'-Diyl-Phosphorochloridit werden mit 2 mL Toluol versetzt und auf  $-35^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Eine Lösung aus 9,0 g (25,2 mmol) 3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-dimethoxy-biphenyl-2,2'-diol und 16 mL Triethylamin in 80 mL Toluol werden innerhalb von 20 min dazu getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht aufgetaut und 3 Tage gerührt. Nach der Zugabe von ca. 50 mL dest. Wasser wird der Feststoff abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Anschließend wird der Feststoff in 150 mL Acetonitril aufgenommen und wieder abfiltriert. Nach dem Trocknen erhält man ca. 7 g eines weißen Feststoffs mit einem Zersetzungspunkt von  $170^{\circ}\text{C}$ .

### 5.5.2 Derivatisierung des Ölsäuremethylesters

53 mg (0,179 mmol) Ölsäuremethylester werden in 5 mL Dimethyldisulfid gelöst. Anschließend 1,25 mL wird eine Lösung aus Iod in Methyl-tert-butylether (60 mg/mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 150 mL Hexan wird die Mischung 2 mal mit je 100 mL einer 0,1 M Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird die Lösung bis zur Trockne eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wird in 2 mL Hexan aufgenommen und direkt gaschromatographisch analysiert [102].

### 5.5.3 Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen

Die Durchführung der isomerisierungsfreien und der isomerisierenden Hydroformylierung unterscheiden sich nicht in der Vorgehensweise. Daher wird die Versuchsdurchführung exemplarisch anhand der Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters dargestellt.

Zunächst werden 30 g Toluol und 5,57 g der Fettsäuremethylestermischung (93 % Ölsäuremethylester, 17,5 mmol) unter Argon in einem Schlenkgefäß eingewogen. Nach der Zugabe (unter Argon) von 0,1741 g (0,221 mmol, 0,444 mmol P, Rh:P = 1:10) BIPHEPHOS, werden 0,0115 g Acetylacetonato-Dicarbonyl-Rhodium (0,0444 mmol, 0,25 mol % Rh bezüglich Ölsäuremethylester) unter Argon zugefügt. Die Reaktionsmischung wird mit Argon gespült und bis zur vollständigen Lösung der eingesetzten Feststoffe in ein Ultraschallbad gestellt.

Der verwendete Parr-Reaktor (Abbildung siehe Kap. 7) wird dreimal sekuriert (Argon) und die Reaktionsmischung wird mit Hilfe eines Teflonschlauches durch das Vakuum in den Reaktor gesaugt.

Anschließend wird die gewünschte Drehzahl des Rührers (800 U/min) eingestellt und der Heizmantel des Reaktors mit Hilfe eines Thermostaten aufgeheizt, bis die Reaktionsmischung eine Temperatur von 125°C erreicht hat. Der Rührer wird abgestellt und es werden 20 bar Synthesegas (CO:H<sub>2</sub> = 1:1) aufgepresst. Der Rührer wird direkt nach der Zugabe des Gases wieder eingeschaltet. Durch das Lösen des Synthesegases in der Reaktionslösung sinkt der Druck leicht ab.

Nach 16 h Reaktionszeit wird der Thermostat abgestellt, der Heizmantel entfernt und der Reaktor mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Das noch vorhandene Synthesegas wird in einen Pufferbehälter entspannt und der Reaktor wird zweimal mit Argon gespült. Nach dem Öffnen des Reaktors werden die zu analysierenden Proben eingewogen.

### 5.5.4 Durchführung der Isomerisierungsreaktionen

Die Durchführung der isomerisierungsfreien und der isomerisierenden Hydroformylierung unterscheiden sich nicht in der Vorgehensweise. Daher wird die Versuchsdurchführung exemplarisch anhand der Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters dargestellt.

Zunächst werden 30 g Toluol und 5,57 g der Fettsäuremethylestermischung (93 % Ölsäuremethylester, 17,5 mmol) unter Argon in einem Schlenkgefäß eingewogen. Nach der Zugabe (unter Argon) von 0,1741 g (0,221 mmol, 0,444 mmol P, Rh:P = 1:10) BIPHEPHOS, werden 0,0115 g Acetylacetonato-Dicarbonyl-Rhodium (0,0444 mmol, 0,25 mol % Rh bezüglich Ölsäuremethylester) unter Argon zugefügt. Die Reaktionsmischung wird mit Argon

gespült und bis zur vollständigen Lösung der eingesetzten Feststoffe in ein Ultraschallbad gestellt.

Der verwendete Parr-Reaktor wird dreimal sekuriert (Argon) und die Reaktionsmischung wird mit Hilfe eines Teflonschlauches durch das Vakuum in den Reaktor gesaugt.

Anschließend wird die gewünschte Drehzahl des Rührers (800 U/min) eingestellt und der Heizmantel des Reaktor mit Hilfe eines Thermostaten aufgeheizt, bis die Reaktionsmischung ein Temperatur von 125°C erreicht hat. Der Rührer wird abgestellt und es werden 2 bar Synthesegas ( $\text{CO:H}_2 = 1:1$ ) aufgepresst. Der Rührer wird direkt nach der Zugabe des Gases wieder eingeschaltet.

Nach 16 h Reaktionszeit wird der Thermostat abgestellt, der Heizmantel entfernt und der Reaktor mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Das noch vorhandene Synthesegas wird in einen Pufferbehälter entspannt und der Reaktor wird zweimal mit Argon gespült. Nach dem Öffnen des Reaktors werden die zu analysierenden Proben eingewogen.

## 6. Literatur

- [1] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, *Rohstoffwirtschaftliche Länderstudien Heft XXVII*, Köllen Druck GmbH, Hannover (2003).
- [2] M. Eissen, K. Hungerbühler, J. O. Metger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology*, Wiley (2004).
- [3] Fachagentur nachwachsende Rohstoffe, [www.fnr.de](http://www.fnr.de).
- [4] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, *Broschüre Spitzentechnologie ohne Ende* (2004).
- [5] Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, *Broschüre Ernste 2005: Mengen und Preise* (2005).
- [6] *Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry*, 7. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [7] M. Knuth, Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, [www.dgfett.de](http://www.dgfett.de).
- [8] F. D. Gunstone, R. J. Hamilton, *Oleochemical Manufacture and Application*, 2. Auflage, Sheffield academic press Ltd., Sheffield (2001).
- [9] G. Dieckelmann, H. J. Heinz, *The basics of industrial oleochemicals*, 1. Auflage, Peter Pomp GmbH, Essen (1988).
- [10] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [11] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2006).



- [12] B. Cornils, W. A. Herrmann, Concepts in homogeneous catalysis: a industrial view, *J. Catal.*, 216 (2003), 23.
- [13] C. A. Tolman, Phosphorus ligand exchange equilibriums on zerovalent nickel. Dominant role for steric effects, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (10) (1970), 2956.
- [14] P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, *Rhodium catalyzed hydroformylation*, Kluwer Academic publishers, Dodrecht (2000).
- [15] P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, In situ mechanistic studies in rhodium catalyzed hydroformylation of alkenes, *Coord. chem. rev.*, 248 (2004), 2409.
- [16] C. P. Casey, G. T. Whiteker, The Natural Bite Angle of Chelating Diphosphines, *Isr. J. Chem.*, 30 (1990), 299.
- [17] R. P. J. Bronger, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, Influence of the bite angle on the hydroformylation of internal olefins to linear aldehydes, *Organometallics*, 22 (2003), 5358.
- [18] Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, Bite angle effects in diphosphine metal catalysts: steric or electronic?, *Dalton Trans.* (2003), 1890.
- [19] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, Unraveling the bite angle effect: New ligands for selective hydroformylation on internal alkenes, *CATTECH*, 6 (3) (2002), 116.
- [20] J. Weitkamp, Katalyse, *Chem. Ing. Tech.*, 75 (10) (2003), 1529.
- [21] J. F. Harrod, J. Chalk, Homogeneous Catalysis. I. Double Bond Migration in n-Olefins by Group VIII Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (9) (1964), 1776.
- [22] J. Hine, N. W. Flachskam Electronic Effects of Substituents on the Stabilities of Carbon Carbon Double Bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (4) (1973), 1179.

- [23] H. K. A. C. Coolen, R. J. M. Nolte, P. W. N. M. van Leeuwen, HRh[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> as a hydrogenation and isomerization catalyst, *J. Organomet. Chem.*, 469 (1995), 159.
- [24] A. M. Tzreciak, J. J. Ziolkowski, Hydroformylation and Isomerization reactions of Hex-1-en catalyzed by Rhodium(I) Complexes, *J. Mol. Catal.*, 43 (1988), 335.
- [25] A. Salvini, F. Piacenti, P. Frediani, A. Devescovi, Isomerization of olefins by phosphine-substituted ruthenium complexes and influence of an additional gas on the reaction rate, *J. Organomet. Chem.*, 625 (2001), 255.
- [26] A. Sen, T.-W. Lai, Mechanism of Palladium(II)-Catalyzed C=C Bond Isomerization in Olefins, *Inorg. Chem.*, 23 (1984), 3257.
- [27] M. Mirza-Aghayan, R. Boukherroub, M. Bolourtchian, M. Hoseini, K. Tabar-Hydar, A novel and efficient method for double bond isomerization, *J. Organomet. Chem.*, 678 (2003), 1.
- [28] B. Moasser, W. L. Gladfelter, D. C. Roe, Mechanistic Aspects of a Highly Regioselective Catalytic Alkene Hydroformylation using a Rhodium Chelating Bis(phosphit) Complex, *Organometallics*, 14 (1995), 3832.
- [29] H. Singer, J. D. Umpleby, Isomerisierungen olefinischer Carbonsäureester mit Rhodiumkomplexen, *Tetrahedron*, 28 (1972), 5769.
- [30] L. H. Brown, R. Swidler, US Patent 3065248 (1962).
- [31] K.-C. Shih, R. J. Angelici, Iron Carbonyl-Promoted Isomerization of Olefin Esters to their  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Esters: Methyl Oleate and Other Examples, *J. Org. Chem.*, 61 (1996), 7784.
- [32] R. Damico, Iron Carbonyl Catalyzed Isomerization of Unsaturated Ethers and Esters. The Effect of Carbomethoxy and Methoxy Groups on Olefin Equilibria, *Journal of organic chemistry*, 33 (4) (1968), 1550.

- [33] H. M. Jeong, C. S. Chin, Reactions, Hydrogenation and Isomerization of Unsaturated Esters with a Rhodium(I)-Perchlorato Complex, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 7(6) 1986, 468.
- [34] K. Tanaka, G. C. Fu, A Versatile New Catalyst for the Enantioselective Isomerization of Allylic Alcohols to Aldehydes: Scope and Mechanistic Studies, *J. Org. Chem.*, 66 (2001), 8177.
- [35] M. G. Musolino, P. De Maio, R. Pietropaolo, Hydrogenation versus Isomerization in  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohols reactions over Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst, *J. Mol. Catal. A: chemical*, 208 (2004), 219.
- [36] S. D. Debenham, US Patent 6909019 (2005).
- [37] R. Kummer, W. Bertleff, EP 0293 818 (1988).
- [38] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2.Auflage, Wiley VCH, Dodrecht (2002).
- [39] T. C. Morrill, C. A. de Souza, Efficient Hydride-Assisted Isomerization of Alkenes via Rhodium Catalysis, *Organometallics*, 22 (2003), 1626.
- [40] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, 4. Auflage, Wiley Interscience, Hoboken (2005).
- [41] C. P. Casey, C. R. Cyr, Iron carbonyl catalyzed isomerization of 3-ethyl-1-pentene. Multiple olefin isomerizations via a  $\pi$ -allyl metal hydride intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (7) (1973), 2248.
- [42] S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous catalysis: Mechanisms and industrial applications*, 1.Auflage, Wiley Interscience, New York (2000).
- [43] G. W. Parshall, *Homogeneous catalysis: The application of catalysis by soluble transition metal complexes*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Dodrecht (1980).

- [44] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [45] A. M. Tzreciak, J. J. Ziolkowski, Perspectives of rhodium organometallic catalysis. Fundamental and applied aspects of hydroformylation, *Coord. Chem. Rev.*, 190-192 (1999), 883.
- [46] B. Heil, L. Marko, Kinetik der Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodium-carbonyl-Katalysatoren, *Chemische Berichte*, 101 (1968), 2209.
- [47] N. S. Imyanitov, Hydroformylation of Olefins with Rhodium Complexes, *Rhodium Express*, 10-11 (1995), 3.
- [48] J. Zhang, M. Poliakoff, M. W. George, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Alkenes Using in Situ High-Pressure IR and Polymer Matrix Techniques, *Organometallics*, 22 (2003), 1612.
- [49] M. Kranenburg, *New Diphosphine ligands with large natural bite angles*, Dissertation, Universität Amsterdam (1996).
- [50] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz, A. L. Spek, Origin of the Bite Angle Effect on Rhodium Diphosphine Catalyzed Hydroformylation, *Organometallics*, 19 (2000), 872.
- [51] R. P. J. Bronger, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, Influence of the Bite Angle on the Hydroformylation of Internal Olefins to Linear Aldehydes, *Organometallics*, 22 (2003), 5358.
- [52] C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, D. R. Powell, Diphosphine with Natural Bite Angles near 120° Increase Selectivity for n-Aldehyde Formation in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 5535.

- [53] O. R. Hughes, D. A. Young, Phosphorus-31 NMR spectra of chelated diphosphine rhodium complexes in solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981), 6636.
- [54] J. D. Unruh, J. R. Christenson, A study of the mechanism of rhodium/phosphine-catalyzed hydroformylation: use of 1,1'-bis(diarylphosphino)ferrocene ligands, *J. Mol. Catal.*, 14 (1982), 19.
- [55] A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, Bulky Diphosphite-Modified Rh Catalysts, *Organometallics*, 15 (1996), 835.
- [56] A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, N. Veldman, A. L. Spek, NMR spectra and crystal structure of a regioselective hydroformylation catalyst complex RhH(diphosphite)(CO)<sub>2</sub>, *J. Organomet. Chem.*, 494 (1995), C15.
- [57] A. D. Harley, G. J. Guskey, G. L. Geoffroy, Interconversion of phosphido-bridged polynuclear cobalt carbonyl complexes. Cleavage of the phosphido bridge during hydroformylation catalysis, *Organometallics*, 2 (1983), 53.
- [58] T. Hayashi, Z. H. Gu, T. Sakakura, M. Tanaka, High catalytic activity of [HRu(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> for hydroformylation of olefins, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988), 373.
- [59] M. Garland, Heterometallic clusters as catalyst precursors. Synergism arising from the facile generation of a reactive fragment, *Organometallics*, 12 (1993), 535.
- [60] G. Süss-Fink, Kooperative Effekte in Rh<sub>2</sub>-Komplexen: hohe katalytische Aktivität und hohe Regioselektivität bei der Hydroformylierung von Olefinen, *Angew. Chemie*, 106 (1994), 71.
- [61] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpainter, Progress in Hydroformylation and Carbonylation, *J. Mol. Catal. A: chemical*, 104 (1995), 17.
- [62] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts, *J. Chem. Soc. A* (1968), 3133.

- [63] G. Yapgupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, Further studies on hydridocarbonyl-tris(triphenylphosphine)rhodium(I); intermediate species in hydroformylation; rhodium and iridium analogues, *J. Chem. Soc. A* (1970),1392.
- [64] C. K. Brown, G. Wilkinson, Homogeneous hydroformylation of alkenes with hydridocarbonyltris-(triphenylphosphine)rhodium(I) as catalyst, *J. Chem. Soc. A* (1970), 2753.
- [65] R. Paciello, L. Siggel, H.-J. Kneuper, N. Walker, M. Röper, Structure-activity relationship for chelating phosphite ligands used in rhodium-catalyzed hydroformylations, *J. Mol. Catal. A: chemical*, 143 (1999), 85.
- [66] C. P. Casey, L. M. Petrovich, Chelating Diphosphine rhodium-catalyzed deuterioformylation of 1-hexen: Control of Regiochemistry by the kinetic of Alkylrhodium species formed by hydride addition to complexed alkene, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), 6007.
- [67] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, US Patent 4717775 (1988).
- [68] B. Cornils, E. G. Kuntz, Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes, *J. Organomet. Chem.*, 502 (1995), 177.
- [69] E. N. Frankel, S. Metlin, W. K. Rohwedder, I. Wender, Hydroformylation of unsaturated fatty esters, *J. Am. oil Chem. Soc.*, 46 (1969), 133.
- [70] E. N. Frankel, E. H. Pryde, Catalytic hydroformylation and hydrocarboxylation of unsaturated fatty compounds, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54 (1977), 873A.
- [71] E. N. Frankel, Methyl 9 (10) - formylstearate by selective hydroformylation of oleic oils, *J. Am. oil Chem. Soc.*, 48 (1971), 248.
- [72] E. N. Frankel, F. L. Thomas, Selective hydroformylation of polyunsaturated fats with a rhodium-triphenylphosphine catalyst, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 49 (1972), 10.

- [73] E. N. Frankel, F. T. Thomas, W. K. Rohwedder, Hydroformylation of methyl linoleate and linolenate with rhodium-triphenylphosphine catalyst, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 12 (1) (1973), 47.
- [74] J. P. Friedrich, Low-pressure hydroformylation of methyl oleate with an activated rhodium catalyst, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17 (3) (1978), 205.
- [75] P. Kandanarachchi, A. Guo, Z. Petrovic, The hydroformylation of vegetable oils and model compounds by ligand modified rhodium catalysis, *J. Mol. Catal. A: chemical*, 184 (2002), 65.
- [76] P. Kandanarachchi, A. Guo, D. Demydov, Z. Petrovic, Kinetics of the hydroformylation of soybean oil by ligand-modified homogeneous rhodium catalysis, *J. Oil Chem. Soc.*, 79 (12) (2002), 1221.
- [77] K. F. Muilwijk, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, A bulky phosphite-modified rhodium catalyst for the hydroformylation of unsaturated fatty acid esters, *J. Oil Chem. Soc.*, 74 (3) (1997), 223.
- [78] H. Bahrmann, B. Cornils, W. Konkol, J. Weber, L. Bexten, H. Bach, DE3534317 (1987).
- [79] F. Z. Kong, Y. H. Wang, Z. L. Jin, Hydroformylation of oleyl alcohol catalyzed by Rh-OPGPP complex, *Chinese Chem. Lett.*, 13 (6) (2002), 497.
- [80] F. Z. Kong, X. L. Zheng, Z. L. Jin, Aqueous biphasic hydroformylation of oleyl alcohol catalyzed by thermoregulated rhodium complex, *Chinese Chem. Lett.*, 14 (9) (2003), 917.
- [81] D. Selent, K.-D. Liese, A. Börner, *Chemical industries*, 104 Catalysis of organic reactions, Dekker, New York (2005), 459.
- [82] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, US Patent 4769498 (1988).

- [83] P. M. Burke, J. M. Garner, K. A. Kreutzer, A. J. J. M. Teunissen, C. S. Snijder, C. B. Hansen, Patent WO 97/33854 (1996).
- [84] K. Sato, Y. Kawaragi, M. Takai, T. Ookoshi, E Patent 0518241 B (1996).
- [85] D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, Rhodiumkatalysierte Isomerisierung/Hydroformylierung interner Octene mit neuartigen Phosphorliganden, *Angew. Chem.*, 113 (9) (2001), 1739.
- [86] D. Obst, *Untersuchung zur Synthese linearer Aldehyde durch isomerisierende Hydroformylierung innenständiger n-Alkene petro- und oleochemischer Herkunft*, Dissertation, Universität Dortmund (2005).
- [87] C. Vogl, E. Paetzold, C. Fischer, U. Kragl, Highly selective hydroformylation of internal and terminal olefins to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system, *J. Mol. Catal. A: chemical*, 232 (2005), 41.
- [88] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, Neuartige Rhodiumkatalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden, *Angew. Chemie*, 111 (3) (1999), 349.
- [89] M. Beller, B. Zimmermann, H. Geissler, Dual catalytic system for consecutive isomerization - hydroformylation reaction, *Chem. Eur. J.*, 5 (4) (1999), 1301.
- [90] X. Liu, F. Kong, X. Zheng, Z. Jin, Polyether triaryl oxides for hydroformylation of oleyl alcohol in micellar catalysis, *Catal. Commun.*, 4, (2003) 129.
- [91] C. R. Landis, J. Uddin, Quantum mechanical modelling of alkene hydroformylation as catalyzed by xantphos-Rh complexes, *Dalton Trans.* (2002), 729.
- [92] D. Astruc, J. R. Hamon, G. Althoff, E. Roman, P. batail, P. Michaud, J. P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 101 (18) (1979), 5447.



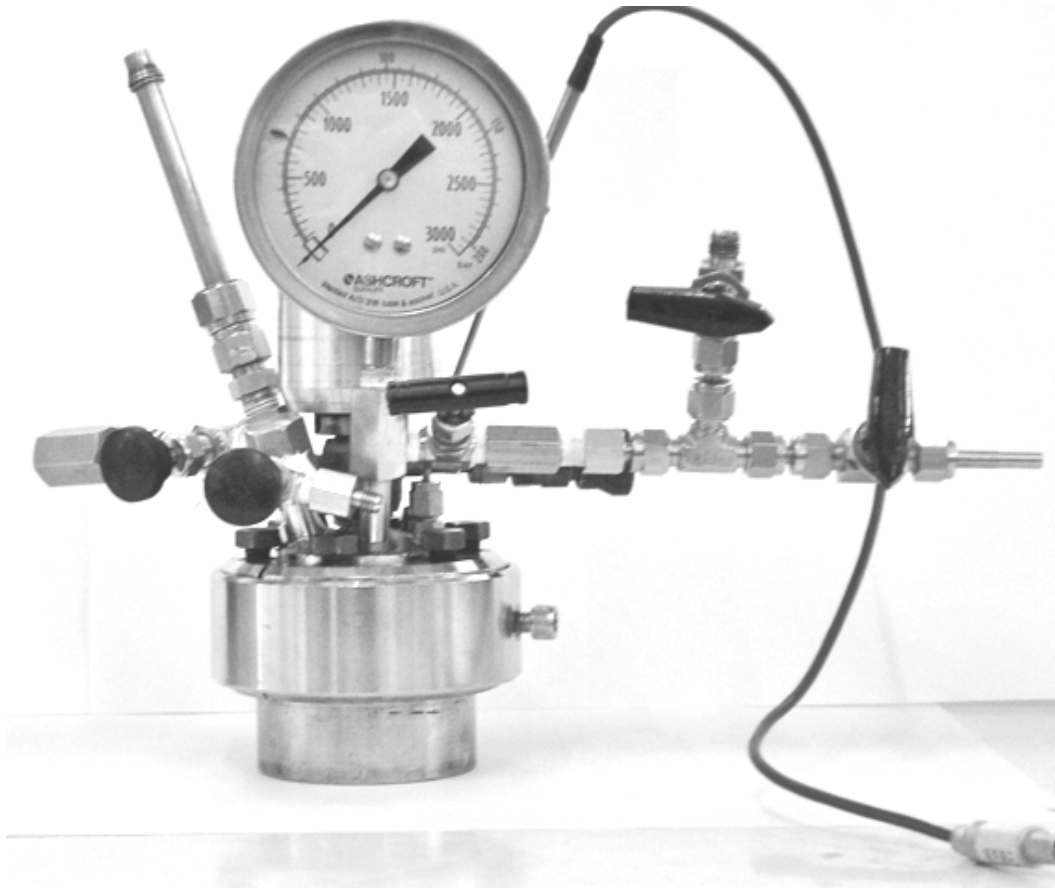
- [93] B. Breit, Synthetic Aspects of Stereoselective Hydroformylation, *Accounts of chemical research* (2002).
- [94] H. Klein, R. Jackstell, K. D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, Hoch selektive Katalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden *Angew. Chemie*, 113 (18) (2001), 3505.
- [95] H. Fujitsu, E. Matsumura, K. Takeshita, I. Mochida, Reactivities of Aldehydes in Homogeneous Catalytic Hydrogenation with Cationic Rhodium Complexes, *J. Org. Chem.*, 46 (1981), 5353.
- [96] H. M. Walborsky, L. E. Allen, The stereochemistry of tris(triphenylphosphine) rhodium chloride decarbonylation of aldehydes, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (21) (1971), 5465.
- [97] J. M. O'Connor, J. Ma, Metal-catalyzed decarbonylation of primary aldehydes at room temperature, *J. Org. Chem.*, 57 (1992), 5075.
- [98] K. Ohno, J. Tsuij, Organic syntheses by means of noble metal compounds. Novel decarbonylation reactions of aldehyde and acyl halides using rhodium complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1) (1968), 99.
- [99] K. C. Shih, *Organorhodium chemistry relevant to catalysis: I. Alkane dehydrogenation catalyzed by rhodium(I)phosphine complexes. II. Aldehyde dehydroformylation and decarbonylation catalyzed by rhodium(I)carbonyl complexes*, Dissertation, Rutgers: The state university of New Jersey-New Brunswick (1994).
- [100] C. M. Beck, S. E. Rathmill, Y. J. Park, J. Chen, R. H. Carbtree, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, Aldehyde decarbonylation catalysis under mild conditions, *Organometallics*, 18 (1999), 5311.
- [101] A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M van Leeuwen, A silica supported, switchable, and recyclable hydroformylation-hydrogenation catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001), 8468.

- [102] W. W. Christie, *Lipid Analysis*, 3. Auflage, the oily press, PJ barnes and Associates, Bridgwater England (2003).

## 7. Anhang

### 7.1 Parr-Reaktor

In der folgenden Abbildung ist der verwendete Parr-Reaktor dargestellt.

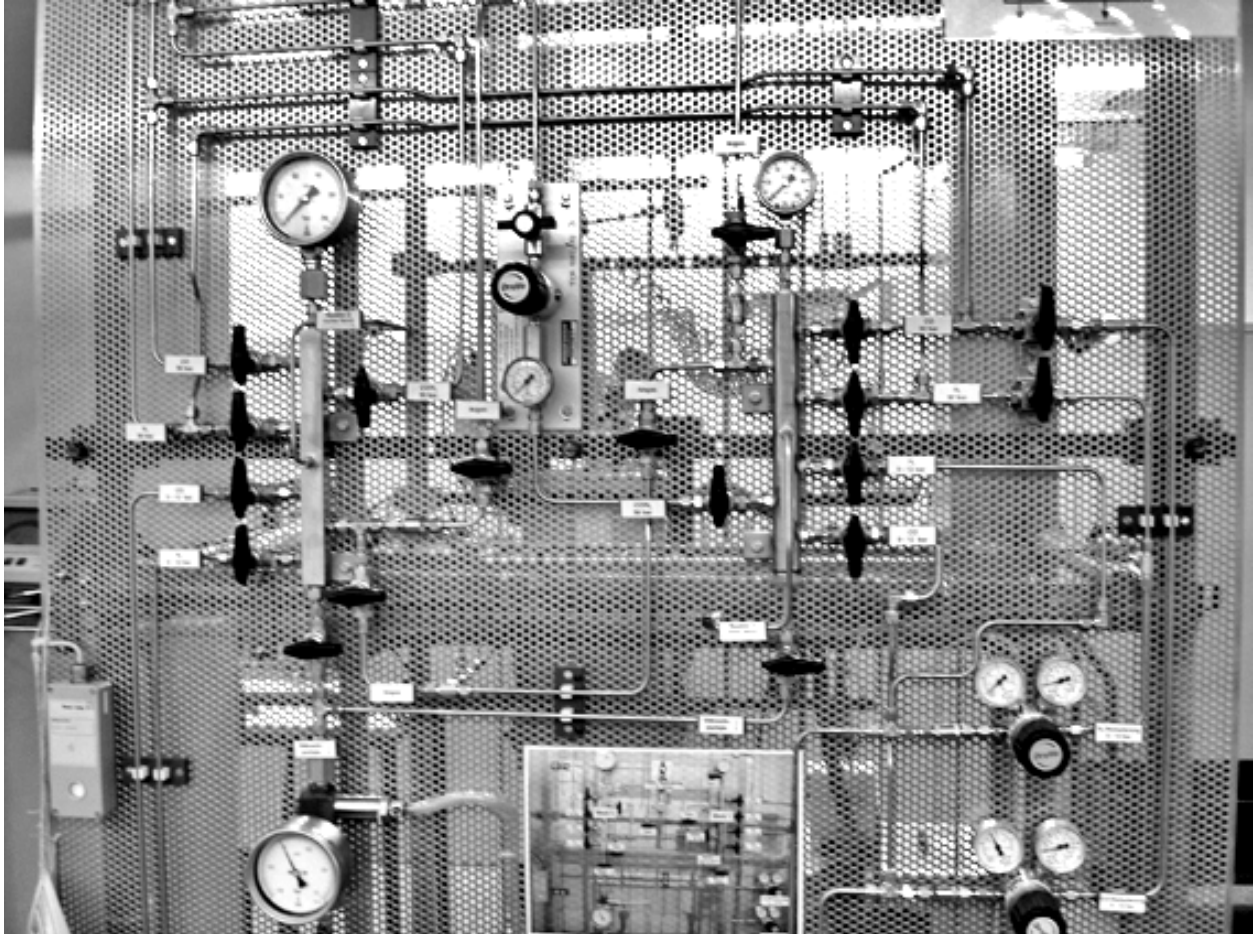


**Abb. 7.1:** Parr-Reaktor

Der Reaktor hat ein Volumen von 70 mL und ist mit einem Scheibenrührer ausgestattet. Er wird durch das Tauchrohr befüllt und mit Hilfe eines Thermostaten beheizt. Zudem besteht die Möglichkeit eine Innenkühlung anzuschließen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber darauf verzichtet. Die entsprechenden Öffnungen im Reaktordeckel waren daher mit Blindstopfen verschlossen.

## 7.2 Synthesegasanlage

In Abbildung 7.2 ist die Synthesegasanlage dargestellt.



**Abb. 7.2:** Synthesegasanlage

Die Anlage besteht aus zwei Mischeinheiten, die nahezu die gleichen Funktionen aufweisen. Es besteht die Möglichkeit ein Synthesegasgemisch ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ ) oder die Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) einzeln oder beliebige Mischungsverhältnisse aufzupressen (0 - 50bar). Zudem ist eine Pumpe zum evakuieren des Reaktors und der Anlage angeschlossen. Außerdem steht ein Argonanschluss zur Verfügung.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Sonja Rothstock  
Geburtsdatum: 27.09.1974  
Geburtsort: Hamm Westf.  
Familienstand: ledig

## Schulischer und beruflicher Werdegang

08/1991 - 06/1993	Kollegschule Hamm Höhere Handelsschule / Fachhochschulreife
08/1993 - 07/1995	Kollegschule Hamm Allgemeine Hochschulreife
10/1995 - 12/2002	Studium der Chemie, Universität Dortmund Diplom
01/2003 - 02/2006	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Technische Chemie A der Universität Dortmund unter Leitung von Prof. Dr. A. Behr, Anfertigung der vorliegenden Arbeit
ab 08/2006	Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
03.12.2007	Promotionsprüfung an der Universität Dortmund

Wiesbaden, Juli 2008







