

Zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
- Fachbereich 1-
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Horst Waffenschmidt

aus Köln

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Dr. h. c. Wilhelm Keim
Universitätsprofessor Dr. phil. Albrecht Salzer

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1997 bis Dezember 1999 am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Dr. h. c. Wilhelm Keim danke ich ganz herzlich für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen und die Anregungen und Ratschläge aus unseren Gesprächen.

Herrn Universitätsprofessor Dr. phil. Albrecht Salzer danke ich herzlich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Insbesondere danke ich Herrn Dr. Peter Wasserscheid für die zahlreichen Anregungen, regen Diskussionen und stete Hilfsbereitschaft sowie die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Des weiteren möchte ich an dieser Stelle allen einen herzlichen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich den Mitgliedern der „IL-Gruppe“ für zahlreiche wertvolle Diskussionen im Rahmen unseres wöchentlichen Seminars und ihre stete Hilfsbereitschaft, meinen Laborkollegen, den Herren Dr. M. Eichmann und S. Bahn Müller für die nette Arbeitsatmosphäre und die kollegiale Zusammenarbeit .

Allen Institutsangehörigen möchte ich für die Hilfsbereitschaft und die gute Atmosphäre meinen Dank aussprechen.

Besonders danken möchte ich den Damen und Herren der GC-Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. W. Meltzow, Herrn Chem.-Ing. B. Dederichs für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren sowie Herrn S. Schwerdt und den Herren der mechanischen Werkstatt für die Wartung der verwendeten Autoklaven.

Für die zur Verfügung gestellten Cobaltocenium-Liganden 7 und 8 danke ich Herrn Prof. Dr. A. Salzer und Frau Dr. C. Brasse. Herrn Prof. Dr. D. Vogt danke ich für Bereitstellung des Binaphthyl-biphosphit-Ligand 3. Bedanken möchte ich mich bei Herrn Priv. Doz. Dr. C. Ganter für das zur Verfügung gestellte Ammonium-Phosphaferroceniodid 6I. Herrn Prof. Dr. O. Stelzer und Herrn Dipl.-Chem. K. Kottsieper möchte ich für die Bereitstellung des Guanidinium-phosphan-Liganden 4I und des Imidazolium-phosphan-Liganden 5 meinen Dank aussprechen. Bei allen Damen und Herren möchte ich mich für die interessante wissenschaftliche Zusammenarbeit bedanken.

Allen Mitgliedern des BRITE/EuRAM-Projekts BE 96-3475, insbesondere aber den Herren Prof. Dr. Ken R. Seddon, Dr. Auke Talma, Dr. Brian Ellis und Dr. Roger Wareing danke ich für zahlreiche Anregungen und Hilfestellungen.

Der europäischen Gemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Fa. Elementis Specialities danke ich für die Bereitstellung der Imidazolium-Chlorid Salze.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und vorgestellt:

Veröffentlichungen:

New Method to Recycle Homogeneous Catalysts from Monophasic Reaction Mixtures by Using Ionic Liquid Exemplified for the Rh-Catalyses Hydroformylation of Methyl-3-pentenoate

W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Catal.* 186, 481- 484 (1999).

Ionic Liquids in Regioselective Platinum-catalysed Hydroformylation

H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Mol. Catal.*, angenommen zur Publikation.

Synthesis of Polar Phosphineligands with Cobaltocenium-Backbone. New Concept for the Application of Novel Polar/Ionic Organometallic Phosphineligands to the Hydroformylation of Olefins in Ionic Liquids

C.C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics*, angenommen zur Publikation.

Einzelne Ergebnisse meiner Arbeit sind veröffentlicht in:

Ionische Flüssigkeiten – Neue „Lösungen“ für Übergangsmetallkatalyse und organische Synthese

W. Keim, P. Wasserscheid, *Angew. Chemie* (2000), angenommen zur Publikation.

Synthese funktionalisierter Cobaltoceniumsalze und ihre Anwendung in katalytischen Reaktionen

C.C. Brasse, Dissertation RWTH-Aachen, *Aachener Beiträge zur Chemie*, 14, 1999.

Patentanmeldung

Verfahren zur Stabilisierung homogener Katalysatoren bei der destillativen Produktabtrennung unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten und der damit verbundenen Möglichkeit der Katalysatorwiederverwendung in der homogenen Katalyse

Erfinder und Anmelder: W. Keim, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Deutsche Patentanmeldung 199 01 524.4*. Veröffentlichung im Juli 2000.

Posterpräsentationen:

Neue Methode zur Rezyklierung homogener Katalysatoren unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten

- W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Tag der Chemie der RWTH-Aachen*, RWTH Aachen, 29. Januar **1999**.
- W. Keim, D. Vogt, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Symposium des Katalyseverbundes NRW*, Henkel KgaA Düsseldorf, 17. Mai **1999**.

The Application of novel polar Phosphineligands with Cobaltocenium-Backbone to the Hydroformylation of Olefins in Ionic Liquids

- C.C. Brasse, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Symposium des Katalyseverbundes NRW*, Henkel KgaA Düsseldorf, 17. Mai **1999**.
- C.C. Brasse, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *10th IUPAC Symposium on Organo-Metallic Chemistry directed towards Organic Synthesis (OMCOS 19)*, Versailles, 18. – 22. Juli **1999**.
- C.C. Brasse, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Tag der Chemie der RWTH-Aachen*, RWTH Aachen, 28. Januar **2000**.

Ionische Flüssigkeiten in der regioselektiven Platin katalysierten Hydroformylierung

- H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Symposium des Katalyseverbundes NRW*, Universität Münster, 1. Oktober **1999**.

Verwendete Abkürzungen

[A]	Anion
[Kat]	Kation
2-FMP	2-Formylpentansäuremethylester
3-FMP	3-Formylpentansäuremethylester
4-FMP	4-Formylpentansäuremethylester
4-MBP	4-Methyl-N-butylpyridinium-
5-FMP	5-Formylpentansäuremethylester
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
acac	Acetylaceton
BMIM	N-Butyl-N'-Methylimidazolium-
Bu	Butyl
cdpp ⁺	1,1'-Bis(diphenylphosphinocobaltocenium
d	Dublett
dppe	1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan
dppf	1,1'-Bis-(diphenylphosphino)-ferrocen
EMIM	N-Ethyl-N'-Methylimidazolium-
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
Hex	Hexyl
HMIM	N-Hexyl-N'-Methylimidazolium-
HTMA	Trimethylammonium-
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
IFP	Institut Francais du Pétrole
Im	Imidazolium-
ⁱ pcdpp ⁺	1,1'-Bis[1-methyl(diphenylphosphino)ethyl]cobaltocenium
<i>i</i> Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
Kat	Katalysator
L	Ligand
M	molar

m	multipllett
M2P	2-Pentensäuremethylester
M3P	3-Pentensäuremethylester
M4P	4-Pentensäuremethylester
Me	Methyl
Mhz	Megahertz
min	Minute
MP	Pentansäuremethylester
MS	Massenspektroskopie
MTBE	Metyl-t.-butyl-ether
n:i	normal:iso (linear:verzweigt)
NaTPPTS	Tris-(natrium-3-sulfonatophenyl)-phosphin
NMR	Kernresonanz
Oct	Octyl-
OMIM	N-Octyl-N'-Methylimidazolium-
p	Druck
Ph	Phenyl
PPh ₃	Triphenylphosphin
ppm	parts per million
R	Alkyl
s	Singulett
Smp	Schmelzpunkt
S _n -Ald	Selektivität zu dem gebildeten n-Aldehyd
T	Reaktionstemperatur
t	Reaktionszeit
TMS	Tetramethylsilan
TOF	molare Zyklenzahl pro Zeiteinheit (turnover frequency)
TON	molare Zyklenzahl (turnover number)
TPP	Triphenylphosphin
tr	Triplett
UV	Ultraviolett
VIS	Licht im sichtbaren Bereich
X	molarer Anteil
β	Bißwinkel

Meinen Eltern
und
meiner Familie

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	3
2.1	Allgemeine Aspekte der Hydroformylierung	3
2.1.1	Technische Anwendung	5
2.1.2	Mechanistische Aspekte der Hydroformylierung	7
2.1.2.1	Katalysezyklus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung	7
2.1.2.2	Katalysezyklus der platinkatalysierten Hydroformylierung	9
2.1.2.3	Der Katalysatorkomplex	11
2.1.2.4	Ligandenkonzepte	11
2.1.3	Verfahrenstechnische Aspekte der Hydroformylierung	14
2.1.3.1	Katalysator-Regenerierung in der homogenen einphasigen Katalyse	14
2.1.3.2	Rezyklierung des Katalysators durch Zwei-Phasen-Katalyse	15
2.1.4	Aktuelle Forschungsgebiete	16
2.2	Ionische Flüssigkeiten im Hinblick auf die Verwendung als Hydroformylierungsmedium	21
2.2.1	Definition und Historie	21
2.2.2	Synthese der ionischen Flüssigkeiten	24
2.2.2.1	Einteilung der ionischen Flüssigkeiten nach ihren koordinativen Eigenschaften im Hinblick auf die Synthese	24
2.2.2.2	Lewis-saure/ nicht koordinierende ionische Flüssigkeiten vom Typ $[\text{Kation}]^+ / [\text{MX}_{y+1}]^-$	25
2.2.2.3	Ionische Flüssigkeiten vom Typ $[\text{Kation}]^+ [\text{A}]^-$	27
2.2.2.3.1	Synthese durch Quaternisierung des Amins	27
2.2.2.3.2	Synthese aus Salzlösungen durch Anionenaustausch	28
2.2.3	Charakteristische Eigenschaften	29
2.2.3.1	Dichte und Viskosität	29
2.2.3.2	Dampfdruck und Stabilität	31
2.2.3.3	Solvatationsstärke und Löslichkeitseigenschaften	32
2.2.4	Verwendung ionischer Flüssigkeiten unter verfahrenstechnischen Aspekten	33
2.2.4.1	Immobilisierung homogener Katalysatoren in der Zwei-Phasen-Katalyse	33
2.2.4.2	Immobilisierung homogener Katalysatoren durch destillative Produktabtrennung	35
2.3	Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten	36
3	VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION	39

3.1	Auswahl der Modellreaktion und der katalytischen Reaktionsmedien	40
3.1.1	Auswahl der Modellreaktionen und der Katalysatorsysteme	40
3.1.2	Auswahl der ionischen Flüssigkeiten für die Hydroformylierung	44
3.2	Synthese und Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten als Hydroformylierungsmedium	47
3.2.1	Darstellung der Chloridsalze	47
3.2.2	Darstellung der Lewis-aciden Schmelzen vom Typ $[\text{Kation}]^+ [\text{MX}_{y+1}]^-$	48
3.2.3	Darstellung der neutralen Schmelzen	49
3.2.3.1	Synthese durch Quaternisierung des Amins	49
3.2.3.2	Synthese aus Salzlösungen durch Anionenaustausch	52
3.2.4	Bestimmung materialkundlicher und physikalischer Daten	54
3.2.4.1	Dichte	54
3.2.4.2	Viskosität	55
3.2.5	Bestimmung der Löslichkeit der verwendeten Olefinen in ionischen Flüssigkeiten	57
3.2.6	Bestimmung der Löslichkeit von Synthesegas in ionischen Flüssigkeiten	61
3.3	Ein- und zweiphasige Hydroformylierung funktionalisierter und nicht-funktionalisierter Olefine in ionischen Flüssigkeiten	62
3.3.1	Einphasige Hydroformylierung eines funktionalisierten Olefins am Beispiel des 3-Pentensäuremethylesters	62
3.3.1.1	Die platinkatalysierte Hydroformylierung	62
3.3.1.2	Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung	67
3.3.2	Verfahren zur Katalysator-Wiederverwendung in der einphasigen homogenen Katalyse	71
3.3.3	Zweiphasige Hydroformylierung eines nicht-funktionalisierten Olefins am Beispiel des 1-Octens	77
3.3.3.1	Die platinkatalysierte Hydroformylierung	78
3.3.3.2	Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung unter Verwendung neutraler und ionischer Liganden	82
3.3.3.2.1	Verwendung neutraler Liganden: Triphenylphosphan	82
3.3.3.2.2	Verwendung anionischer Liganden: Trisulfoniertes Triphenylphosphan	84
3.3.3.2.3	Verwendung einzähniger kationischer Liganden: Phenyl[bis-(N,N-dimethyl- guanidinium-phenyl)]phosphan-bis(hexafluorophosphat)	87
3.3.3.2.4	Verwendung einzähniger kationischer Liganden: 2-Diphenylphosphino-N-butyl- N'-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat	92
3.3.3.2.5	Verwendung einzähniger kationischer Liganden: 2-[(Trimethyl- ammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-hexafluorophosphat	95

3.3.3.2.6	Verwendung zweizähliger kationischer Liganden: 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium-Salze und seine Derivate	98
3.3.3.2.7	Vergleich der getesteten ionischen Liganden	107
3.4	Zur Natur des Katalysators in ionischen Flüssigkeiten	109
3.4.1	¹¹⁹ Sn-NMR-spektroskopische Untersuchungen	109
4	ZUSAMMENFASSUNG	114
5	SUMMARY	118
6	EXPERIMENTELLER TEIL	121
6.1	Allgemeine Arbeitstechnik	121
6.2	Analytik	122
6.2.1	GC-Analytik	122
6.2.2	IR-Spektroskopie	124
6.2.3	Kernresonanzspektroskopie	125
6.2.4	Schmelzpunktmessung	125
6.2.5	Dichtemessung	125
6.2.6	Viskositätsmessung	125
6.3	Stahlautoklaven	126
6.4	Ausgangsverbindungen	126
6.4.1	Verbindungen zur Darstellung der ionischen Flüssigkeiten	126
6.4.2	Lösungsmittel	127
6.4.3	Gase	127
6.4.4	Metallverbindungen	127
6.4.5	Liganden	128
6.4.6	Substrate und Produkte	128
6.5	Darstellung der ionischen Flüssigkeiten	129
6.5.1	Darstellung der Chloridsalze	129
6.5.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Chloridsalze	129
6.5.1.2	Darstellung von N-Butyl-4-methylpyridiniumchlorid (4-MBP Cl)	129
6.5.1.3	Darstellung von N-Butyl-N'-methylimidazoliumchlorid (BMIM Cl)	130
6.5.1.4	Darstellung von N-Hexyl-N'-methylimidazoliumchlorid (HMIM Cl)	130
6.5.1.5	Darstellung von N-Octyl-N'-methylimidazoliumchlorid (OMIM Cl)	131
6.5.2	Darstellung der Lewis-aciden Chlorostannatschmelzen	131

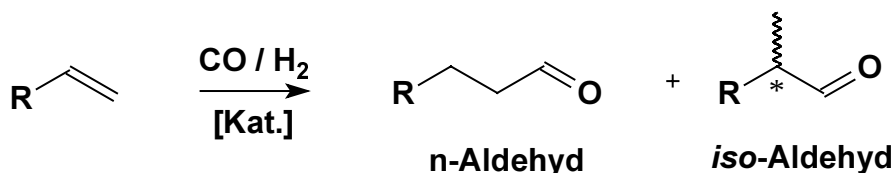
6.5.2.1	BMIM Cl/ SnCl ₂ (1:1,04)	131
6.5.2.2	4-MBP Cl/ SnCl ₂ (1:1,04)	131
6.5.3	Darstellung der neutralen Schmelzen	132
6.5.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung wasserunlöslicher Schmelzen	132
6.5.3.1.1	N-Alkyl-N'-methylimidazolium-hexafluorophosphat (RMIM PF ₆)	132
6.5.3.1.1.1	N-Ethyl-N'-methylimidazoliumhexafluorophosphat (EMIM PF ₆)	132
6.5.3.1.1.2	Darstellung von N-Butyl-N'-methylimidazoliumhexafluorophosphat (BMIM PF ₆)	133
6.5.3.1.1.3	Darstellung von N-Hexyl-N'-methylimidazoliumhexafluorophosphat (HMIM PF ₆)	134
6.5.3.1.1.4	Darstellung von N-Octyl-N'-methylimidazoliumhexafluorophosphat (OMIM PF ₆)	134
6.5.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung wasserlöslicher Schmelzen	135
6.5.3.2.1	über Extraktion mit Methylenchlorid	135
6.5.3.2.2	über Ionenaustauscherharz	135
6.5.3.2.3	über Brønsted-Säure-Base-Reaktion	135
6.5.3.2.4	über direkte Alkylierung, bzw. Quaternisierung des Amins	135
6.5.3.2.5	N-Alkyl-N'-methylimidazolium-tetrafluoroborat (RMIM BF ₄)	136
6.5.3.2.5.1	Darstellung von N-Ethyl-N'-methylimidazoliumtetrafluoroborat (EMIM BF ₄)	136
6.5.3.2.5.2	Darstellung von N-Butyl-N'-methylimidazoliumtetrafluoroborat (BMIM BF ₄)	137
6.5.3.2.5.3	Darstellung von N-Hexyl-N'-methylimidazoliumtetrafluoroborat (HMIM BF ₄)	137
6.5.3.2.5.4	Darstellung von N-Octyl-N'-methylimidazoliumtetrafluoroborat (OMIM BF ₄)	138
6.5.3.2.6	Methyltrioctylammonium-benzolsulfonat (CH ₃ NOct ₃ PhSO ₃)	138
6.5.3.2.7	Tetraethylammonium- benzolsulfonat (Et ₄ N PhSO ₃)	139
6.5.3.2.8	N-Ethyl-N'-methylimidazolium-benzolsulfonat (EMIM PhSO ₃)	139
6.5.3.2.9	N-Ethyl-N'-methylimidazolium-benzoat (EMIM PhCO ₂)	139
6.5.3.2.10	Trialkylammonium-phenylphosphinat (HNR ₃ PhPO ₂ H)	140
6.5.3.2.10.1	Triethylammonium-phenylphosphinat (HNEt ₃ PhPO ₂ H):	140
6.5.3.2.10.2	Tributylammonium-phenylphosphinat (HNBut ₃ PhPO ₂ H)	140
6.5.3.2.10.3	Tripentylammonium-phenylphosphinat (HNPent ₃ PhPO ₂ H)	141
6.5.3.2.10.4	Trihexylammonium-phenylphosphinat (HNHex ₃ PhPO ₂ H)	141
6.5.3.2.10.5	Trioctylammonium-phenylphosphinat (HNOct ₃ PhPO ₂ H)	142
6.5.3.2.11	N-Alkyl-N'-methylimidazolium- phenylphosphinat (RMIM PhPO ₂ H)	142

6.5.3.2.11.1	N-Ethyl-N'-methylimidazolium-phenylphosphinat (EMIM PhPO ₂ H)	142
6.5.3.2.11.2	N-Butyl-N'-methylimidazolium- phenylphosphinat (BMIM PhPO ₂ H)	143
6.5.3.2.11.3	N-Hexyl-N'-methylimidazolium-phenylphosphinat (HMIM PhPO ₂ H)	143
6.5.3.2.11.4	N-Octyl-N'-methylimidazolium-phenylphosphinat (OMIM PhPO ₂ H)	144
6.5.3.2.12	Methyltrialkylammonium-tosylat (CH ₃ NEt ₃ TOS)	144
6.5.3.2.12.1	Methyltriethylammonium-tosylat (CH ₃ NEt ₃ TOS)	144
6.5.3.2.12.2	Methyltributylammonium-tosylat (CH ₃ NBut ₃ TOS)	145
6.5.3.2.12.3	Methyltripentylammonium-tosylat (CH ₃ NPent ₃ TOS)	145
6.5.3.2.12.4	Methyltriethylammonium-tosylat (CH ₃ Hex ₃ TOS)	145
6.5.3.2.12.5	Methyltrioctylammonium-tosylat (CH ₃ NOct ₃ TOS)	146
6.5.3.2.13	N-Methyl-N'-methylimidazolium-methylsulfonat (MMIM CH ₃ SO ₄)	146
6.6	Darstellung der Katalysator-Systeme	147
6.6.1	Darstellung der Pt-Katalysator-Systeme	147
6.6.1.1	cis-Dichlorobis(triphenylphosphino)platin(II) [(PPh ₃) ₂]PtCl ₂]	147
6.6.1.2	Dichloro[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-κ ² P,P']Platin(II) [(dppe)PtCl ₂]	147
6.6.1.3	Dichloro[4,6-bis(diphenylphosphino)-10,10-dimethylphenoxasilin-κ ² P,P']Platin(II) [SiXantphos)PtCl ₂]	148
6.6.2	Darstellung der Rh-Katalysator-Systeme	148
6.7	Liganden-Synthesen	149
6.7.1	Synthese von 4,6-Bis(diphenylphosphinyl)-10,10-dimethyl-10H-phenoxa-silin (SiXantphos) <u>2</u>	149
6.7.1.1	10,10-Dimethylphenoxasilin	149
6.7.1.2	4,6-Bis(diphenylphosphanyl)-10,10-dimethyl-10H-phenoxasilin (SiXantphos)	150
6.7.2	2,2'-Bis{((2,2'-bis(4-methoxy-6- ^t butyl)phenoxy)phosphino)-oxy}-1,1'-binaphtyl <u>3</u>	151
6.7.3	Synthese von Phenyl[bis-(N,N-dimethylguanidinium-phenyl)]phosphan- hexafluorophosphat <u>4</u>	152
6.7.3.1	N'-(3-iodophenyl)-N,N-dimethylguanidin	152
6.7.3.2	Phenyl[bis-(N,N-dimethylguanidinium-phenyl)]phosphan-diiodid	153
6.7.3.3	Phenyl[bis-N,N-dimethylguanidinium-phenyl)]phosphan-hexafluorophosphat	154
6.7.4	2-Diphenylphosphino-N-butyl-N'-methyl-imidazolium-hexafluoro-phosphat <u>5</u>	155
6.7.5	2-[(Trimethylammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-hexafluorophosphat <u>6</u>	156
6.7.5.1	3,4-Dimethylphosphaferrocen	156
6.7.5.2	2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen	156
6.7.5.3	2-[(Dimethylamino)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen	157
6.7.5.4	2-[(Trimethylammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-iodid	157

6.7.5.5	2-[(Trimethylammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-hexafluoro-phosphat	157
6.7.6	Synthese von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocen <u>7</u> und seinen Salzen	159
6.7.6.1	Diphenylphosphinocyclopentadien	159
6.7.6.2	Diphenylphosphinocyclopentadienyl-lithium	159
6.7.6.3	1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocen	159
6.7.6.4	1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium-chlorid	160
6.7.6.5	1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium-hexafluorophosphat	160
6.7.6.6	1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltoceniumnitrat	161
6.7.7	Synthese von 1,1'-Bis[1-methyl-1-(diphenylphosphino)ethyl]cobalto-cenium-hexafluorophosphat <u>8</u>	162
6.7.7.1	[1-Methyl-1-(Diphenylphosphino)ethyl]cyclopentadienyllithium	162
6.7.7.2	1,1'-Bis[1-methyl-1-(diphenylphosphino)ethyl]cobaltoceniumhexafluoro-phosphat	162
6.8	Durchführung der Katalyse-Versuche	164
6.8.1	Katalysen mit Pt-Katalysator	164
6.8.1.1	In organischen Lösungsmittel	164
6.8.1.2	In Chlorostannat-Schmelzen	164
6.8.2	Katalysen mit Rh-Katalysator	165
6.8.3	Präparation und Beschickung der Autoklaven	165
6.8.4	Aufarbeitung des Reaktionsansatzes	166
6.8.4.1	Einphasige Reaktionsführung in organischen Lösungsmittel	166
6.8.4.2	Einphasige Reaktionsführung in ionischen Flüssigkeiten	166
6.8.4.3	Zweiphasige Reaktionsführung	166
6.9	Rezyklierungsversuchen der ionischen Katalysatorlösung	167
6.9.1	Destillative Produktabtrennung bei einphasiger Versuchsführung	167
6.9.2	Phasen-Trennung bei zweiphasiger Versuchsführung	167
6.10	Bestimmung der Löslichkeiten von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten	168
7	ANHANG	169
7.1	Eingesetzte Liganden	169
7.2	¹¹⁹ Sn-NMR-Spektren	170
8	LITERATURVERZEICHNIS	172

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Hydroformylierung ist eine der bedeutendsten homogenkatalysierten Reaktionen der industriellen Chemie, mit der jährlich über sechs Millionen Tonnen Aldehyde und Alkohole produziert werden [1].



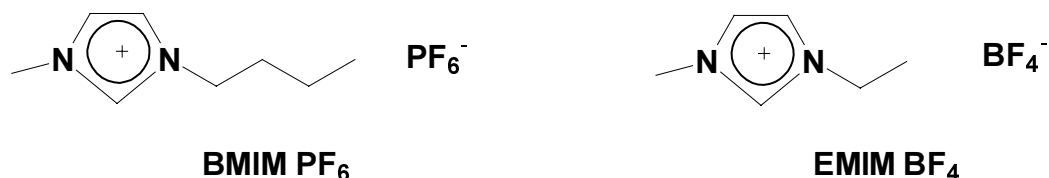
Schema 1: Hydroformylierungsreaktion.

Da die linearen Aldehyde für viele Anwendungen die höherwertigen Produkte darstellen, ist die Kontrolle der Regioselektivität in diesem Prozeß ein wichtiger Gesichtspunkt. Vor allem die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme, die Olefingemische mit internen Doppelbindungen zu linearen Aldehyden hydroformylieren ist ein aktuelles Forschungsziel.

Ein weiterer Schwerpunkt der Forschung liegt auf Versuchen zur effizienten Immobilisierung der verwendeten Katalysatoren, da die übergangsmetallkatalysierte Hydroformylierung nur dann wirtschaftlich durchgeführt werden kann, wenn die Katalysatorverluste gering gehalten werden. Technisch realisiert wird dies bereits im *Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Prozeß*, bei dem der Katalysator in einer wässrigen Phase vorliegt und die organischen Substanzen die zweite Phase bilden. Auf diese Weise können die Produkte einfach von der wässrigen Katalysatorlösung abgetrennt werden. Die Anwendbarkeit des wässrigen Zwei-Phasen-Systems ist jedoch auf die schwach wasserlöslichen Substrate wie Propen und 1-Buten beschränkt [2, 3]. Zur Hydroformylierung längerer Olefine ist Wasser als polare Katalysatorphase ungeeignet.

Chauvin et al. veröffentlichten 1995 den Einsatz der in Schema 2 dargestellten ionischen Flüssigkeiten (engl. „ionic liquids“) als alternative Lösungsmittel in der zweiphasigen Hydroformylierung von 1-Penten [4]. Die Arbeiten von Chauvin zeigen, daß diese bei niedrigen Temperaturen (< 80 °C) flüssigen Salzschnmelzen [5, 6] für die Hydroformylierung von 1-Penten ein geeignetes Reaktionsmedium darstellen. Das von ihm eingesetzte Katalysatorsystem Rhodium/Triphenylphosphan zeigt im ionischen Zwei-Phasen-System ähnliche Ergebnisse, wie im organischen Ein-Phasen-System. Allerdings beobachtet Chauvin das Ausbluten dieses Katalysators in die organische Phase (Katalysator-Leaching). Erst durch

den Einsatz des ionischen Liganden Tppts (trissulfoniertes Triphenylphosphan) konnte das Leaching unterbunden werden, wobei die katalytische Aktivität im Vergleich zum Triphenylphosphan jedoch wesentlich herabgesetzt wurde.



Schema 2: Typische neutrale ionische Flüssigkeiten als Hydroformylierungsmedium (BMIM: 1-Butyl-3-methylimidazolium, EMIM: 1-Ethyl-3-methylimidazolium).

Aufbauend auf diese, bisher einzige Arbeit zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Frage nachgegangen, ob ionische Flüssigkeiten geeignete Alternativlösungsmittel für technisch interessante Hydroformylierungsreaktionen darstellen können.

So sind bei der einphasigen Hydroformylierung in organischen Lösungsmitteln durch Ligandensteuerung gezielte Regioselektivitäten zu endständigen Aldehyden möglich. Bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten stellt sich daher die Frage, ob auch in ionischen Flüssigkeiten die Regioselektivität durch Liganden gesteuert werden kann.

Ein weiterer Ansatzpunkt zur Optimierung ist die Entwicklung geeigneter Katalysator/Ligand Systeme zur Unterbindung des Katalysator-Leachings. Dieses Problem wird in den bisherigen Arbeiten durch die Anwendung eines anionischen Liganden auf Kosten der katalytischen Aktivität nur unbefriedigend gelöst. Daher sollten hier Liganden entwickelt werden, die das Ausbluten des Katalysators verhindern und dabei hohe Aktivitäten und hohe *n:iso* Regioselektivitäten liefern.

Neben ihrer Fähigkeit zur Bildung zweiphasiger Reaktionsgemische mit organischen Produkten besitzen ionische Flüssigkeiten noch eine weitere interessante Eigenschaft: Sie besitzen praktisch keinen Dampfdruck. Die so mögliche destillative Produktabtrennung soll unter dem Gesichtspunkt der Stabilisierung des Katalysators und der Wiederverwendung der ionischen Katalysatorphase untersucht werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Allgemeine Aspekte der Hydroformylierung

Die Hydroformylierung gehört mit über 6. Mio. t/a (1995) zu einer der attraktivsten homogen katalysierten Reaktionen zur Herstellung von Zwischenprodukten im großtechnischen Maßstab [1]. Die Hauptproduktionskapazitäten liegen in den USA, Deutschland und Japan [7].

Unter der Hydroformylierung versteht man die Umsetzung von Olefinen mit CO/H_2 zu den um ein Kohlenstoffatom verlängerten Aldehyden. So kann unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung eine vielseitig weiterverwendbare Carboxy-, Carbonyl- oder Alkoholfunktion in preiswerte Substrate eingeführt werden.

Die Aldehyde werden meist zu den korrespondierenden Alkoholen reduziert, die als Lösungsmittel, Detergentien oder Weichmacher, aber auch im Feinchemikaliensektor Anwendung finden. (Abbildung 1).

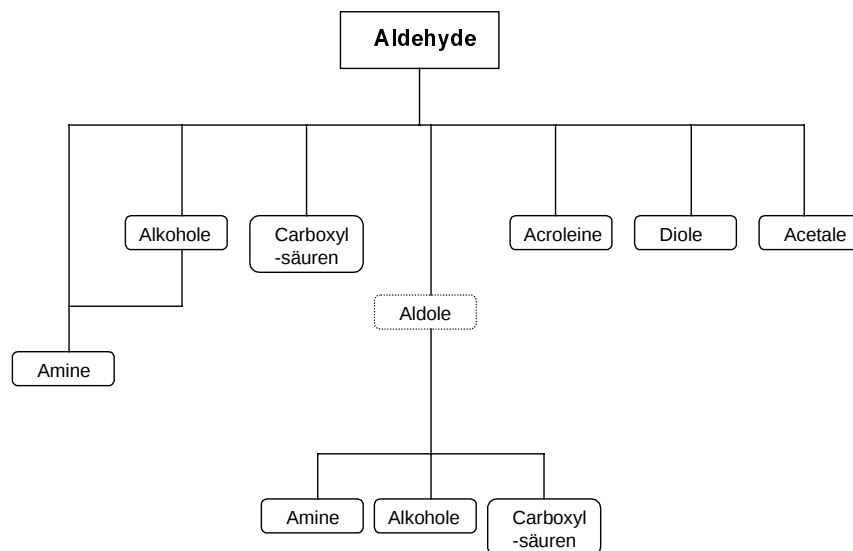


Abbildung 1: Durch die Hydroformylierung erzielte Verbindungsklassen.

Zur Klasse der effektiven Hydroformylierungskatalysatoren zählen die Komplexe der Übergangsmetalle Cobalt und Rhodium [8].

Wie bei allen Funktionalisierungsreaktionen besteht auch bei der Hydroformylierung das Kernproblem in der Steuerung der Regioselektivität der Reaktion. Die Regioselektivität wird durch das Verhältnis der linearen Aldehyde zu den verzweigten angegeben, das sogenannte *n:iso* Verhältnis.

Steuerbar wird die Regioselektivität eines Katalysators in homogenen Systemen durch die Verwendung spezieller Ligandensysteme. Zur Klasse der in industriellen Prozessen eingesetzten Liganden gehören Phosphane und spezielle Phosphite. Stickstoffhaltige Liganden, wie z. B. Amine, Amide oder Isonitrile zeigen wegen ihrer starken Koordination zum Metallzentrum wesentlich niedrigere Reaktionsraten [1, 9].

Welches der möglichen Produkte kommerziell interessant ist, hängt vom Substrat ab. Für technische Massenprodukte wird zumeist das lineare Produkt angestrebt, während verzweigte häufiger im Feinchemikaliensektor gefragt sind.

Neben den großtechnisch eingesetzten Rhodium- und Cobaltkatalysatoren sind auch Katalysatorsysteme auf Basis von Eisen, Iridium [10], Ruthenium [11, 12] sowie Platin/Zinn-Systeme – insbesondere bei der asymmetrischen Hydroformylierung – bekannt [13, 14].

Die platinkatalysierte Hydroformylierung ist im Vergleich zu den anderen Systemen (Rh, Co) ein junges Gebiet. Als ihr größter Vorteil ist die sehr selektive Bildung von linearen Aldehyden ausgehend von α -Olefinen zu sehen. Auf der anderen Seite ist Platin ein sehr teures Metall, besitzt nur mäßige Aktivität in der Hydroformylierung, benötigt drastischere Bedingungen als Rhodium und bildet durch Hydrierung und Isomerisierung teilweise große Mengen an Nebenprodukten.

Erste Berichte über Platin als hydroformylierungsaktives Metall stammen aus den frühen sechziger Jahren und sind lediglich in der Patentliteratur zu finden [15, 16, 17]. Erste Publikationen erschienen 10 Jahre später von Orchin [18] und Knifton [19]. Beide Arbeitsgruppen berichten über verschiedene Platin-Triphenylphosphansysteme, welche zum Teil durch Zugabe von Zinn(II)chlorid als Cokatalysator aktiviert werden. Die Aktivitäten der verwendeten Pt/Sn Systemen liegen zwar über denen bekannter Cobaltkatalysatoren, sind aber kaum vergleichbar mit phosphanmodifizierten Rhodium-Systemen [18].

2.1.1 Technische Anwendung

Wie schon im vorhergehenden Kapitel beschrieben kommen großtechnisch nur Rhodium und Cobalt als Hydroformylierungskatalysatoren zum Einsatz. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Hydroformylierungsverfahren.

Tabelle 1: Industrielle Hydroformylierungsverfahren im Vergleich [1, 9].

Katalysator	$\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$	$\text{Co}(\text{PBU}_3)(\text{CO})_3\text{H}$	$\text{Rh}(\text{CO})_4\text{H}$	$\text{Rh}(\text{TPP})_3(\text{CO})\text{H}$	$\text{Rh}(\text{tppts})_3(\text{CO})\text{H}$
Temperatur	110-180°C	160-200°C	100-140°C	85-115°C	50-130°C
Druck	200-350 bar	30-100 bar	200-300 bar	15-20 bar	10-100 bar
Produkte	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde
<i>n:iso</i> (Propen)	80:20=4	88:12=7.3	50:50=1	92:8=11.5	95:5=19
Nebenprodukt-anteil	mittel	hoch	gering	gering	gering
Vergiftung	gering	mittel	hoch	-	hoch
Edukte	$\text{C}_2\text{-C}_{20}$	höhere Olefine	spez. Olefine, Ethen	niedere Olefine	niedere Olefine
Verfahren	Ruhrchemie BASF Kuhlmann	Shell	-	LPO	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc
Abtrennung Kat./Produkt	verschieden	Druckdestillation	-	Destillation	Phasentrennung
Rückführung des Kat.	verschieden	im Sumpf	-	Kat. verbleibt im Reaktor	in wäßriger Phase

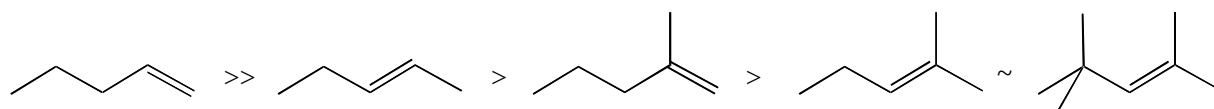
Die auf Cobalt als Katalysatormetall basierenden Hydroformylierungsverfahren von der *BASF*, *Kuhlmann* und *Ruhrchemie* benötigen zur Stabilisierung der Cobalt-Carbonyl-Hydride Drücke zwischen 200 und 350 bar. Um brauchbare Umsätze zu erzielen, werden Temperaturen zwischen 150 und 180 °C gewählt. Der Vorteil des Cobalt-Katalysators ist seine hohe Aktivität, die *n:iso*-Verhältnisse sind allerdings moderat (≈ 4). Durch die Einführung von tertiären Phosphanliganden konnten die Drücke auf 30-100 bar gesenkt werden. Die Aktivität sinkt um den Faktor 5, das *n:iso*-Verhältnis wird jedoch auf ≈ 7 verbessert. Dafür steigt die Hydrieraktivität, was dazu führt, daß die Aldehyde *in situ* zu Alkoholen reduziert werden und als Nebenprodukte sogar 10-15% Alkane anfallen. Dieses

Liganden gesteuerte Verfahren wurde von *Shell* kommerzialisiert und wird heute in der Hydroformylierung von Propen und höheren Alkenen angewendet [20, 21, 22].

Im Vergleich zu den Verfahren auf Cobaltbasis verlaufen die modifizierten rhodium-katalysierten Hydroformylierungsverfahren bei wesentlich mildereren Bedingungen ab, woraus sich der Namen des Verfahrens ableitet: Low-Pressure-Oxo Prozesse (LPO). Trotz des deutlich höheren Preises des Edelmetalls konnte sich dieses Verfahren in vielen technischen Prozessen gegenüber Cobalt durchsetzen. Die modifizierten Rhodiumkatalysatoren zeichnen sich durch deutlich höhere Aktivität, höhere Selektivität zu den gewünschten linearen Aldehyden und eine längere Lebensdauer aus.

Eine einfache Produktabtrennung und Katalysatorrückführung werden im *Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren* durch eine zweiphasige Reaktionsführung erreicht. Dabei bildet Wasser die Phase, in der ein mit wasserlöslichem, dreifach sulfonierten Triphenylphosphan (Na-tppts) modifizierter Rhodiumkatalysator gelöst ist. Die *Ruhrchemie AG* nahm 1984 eine erste Produktionsanlage von 100 000 t/a *n*-Butyraldehyd nach diesem Verfahren in Betrieb [23], deren Kapazität mittlerweile auf 500 000 t/a gesteigert wurde [24]. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Verfahrens folgt in Kapitel 2.1.3.

Neben endständigen Olefinen werden auch interne und funktionalisierte Alkene oder Epoxide eingesetzt. Die Reaktivität der Substrate ist abhängig von der Position und der Substitution der Doppelbindung (Schema 3). Für nicht funktionalisierte Olefine gilt die folgende Reaktivitätsabstufung [9]:

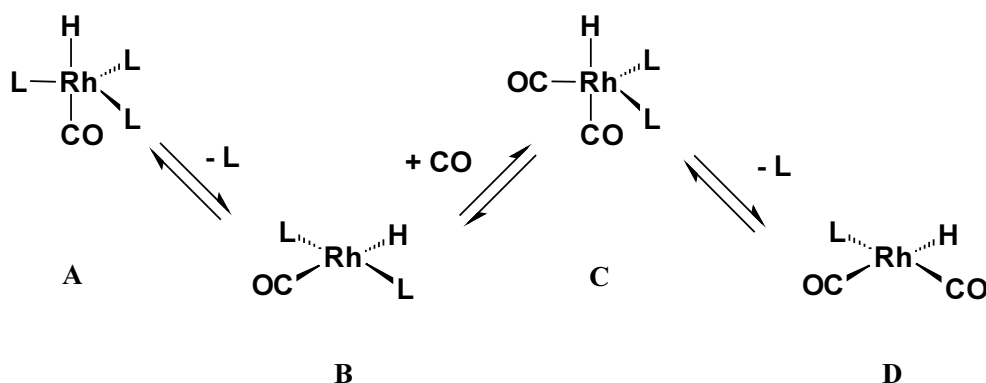


Schema 3: Abstufung der Substratreaktivität bei der Hydroformylierung.

Bei der Anlagerung des Alkens zum π -Komplex (II), spätestens jedoch bei der darauffolgenden Insertion des Olefins zum σ -Alkylkomplex (III), wird die Additionsrichtung der Formylgruppe zum *n*- oder *iso*-Aldehyd bestimmt. Einer Kohlenmonoxidanlagerung (IV) folgt die migratorische Insertion zum Acylkomplex (V). Nach oxidativer Addition von Wasserstoff zu einem Rh^{III} -Dihydridkomplex (VI) wird der Aldehyd in einer reduktiven Eliminierung unter Rückbildung der Rh^{I} -Species freigesetzt (VII), womit sich der Katalysezyklus schließt.

Dem katalytischen Zyklus vorgelagert sind die in Schema 5 dargestellten Dissoziations-Gleichgewichte. Ihre Verlagerung ist abhängig von Art und Konzentration des Liganden sowie vom CO-Partialdruck. Eine Zunahme der Ligandkonzentration und eine Verringerung des CO-Partialdrucks führen in der Regel zur Bildung der CO-armen Komplexe **A** und **B**, die die Entstehung linearer Produkte begünstigen. Ebenso führt der Einsatz starker π -Akzeptor-Liganden, wie z.B. Phosphinite, oder solcher mit geringem Raumanspruch zu CO-armen Komplexen. Sterisch anspruchsvolle Phosphan- oder Trialkylphosphanliganden mit starkem σ -Donor-Charakter verschieben das Gleichgewicht hingegen in Richtung von CO-reichen Komplexen [29].

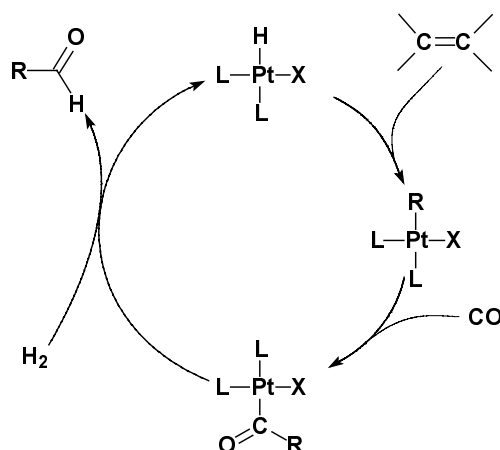
Nimmt man an, daß bei hohen CO-Partialdrücken zu Beginn des Katalysezyklus anstelle von CO ein Ligand dissoziiert, wird ebenfalls Komplex **D** gebildet, der weniger sterisch gehindert ist und für einen höheren Anteil des verzweigten Produkts verantwortlich gemacht werden kann.



Schema 5: Der Hydroformylierung vorgelagerte Dissoziationsgleichgewichte des Precursor-komplexes

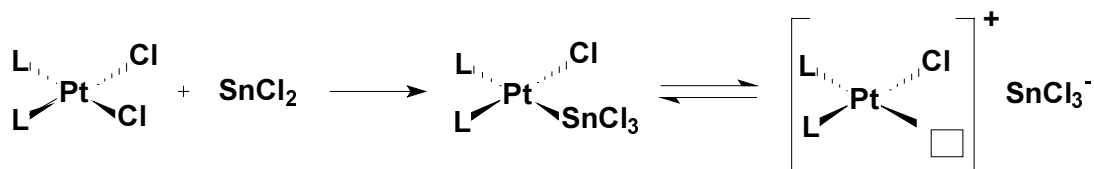
2.1.2.2 Katalysezyklus der platinkatalysierten Hydroformylierung

Ähnlich wie für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung kann auch für das Platinsystem ein vereinfachter Katalysezyklus aufgestellt werden. Die Mechanismen der einzelnen Schritte sind bislang noch nicht endgültig geklärt. Neben dem Ligandensystem L/L (meist mono- und bidentale Phosphan- oder Phosphitliganden) kommt der Gruppe X die größte Bedeutung zu. Als Ausgangsverbindungen dienen in der Regel chloridhaltige Platinkomplexe ($X = \text{Cl}$) der Form L_2PtRCl oder L_2PtCl_2 (siehe Schema 6).



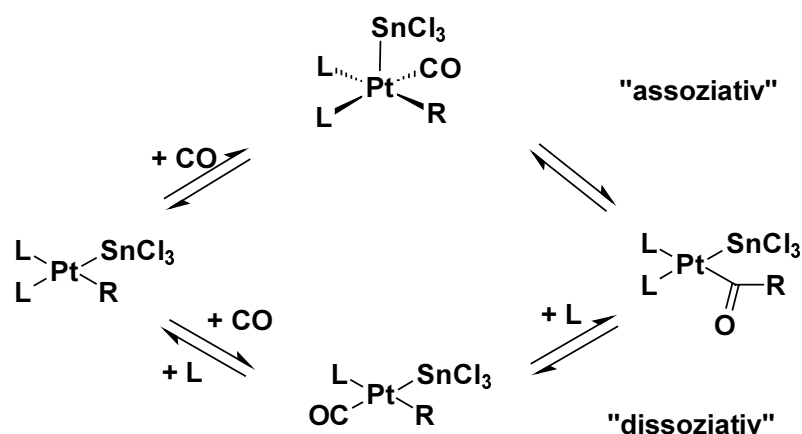
Schema 6: Vereinfachter Katalysezyklus der platinkatalysierten Hydroformylierung [30, 31].

Umstritten ist vor allem die Rolle des Zinn(II)chlorids [32, 33]. Allgemein akzeptiert ist der in Schema 7 dargestellte erste Schritt, eine Insertion von SnCl_2 in die Pt-Cl-Bindung des Platinkomplexes unter Ausbildung eines Trichlorostannato Liganden, welcher ggf. als nicht-koordinierendes Anion in Lösung gehen kann.



Schema 7: Insertion von SnCl_2 in eine Pt-Cl-Bindung als aktivierender Schritt.

Außerdem postuliert man bei Zugabe von CO die Existenz weiterer Species (Schema 8). So werden fünffach koordinierte, neutrale Komplexe als Zwischenstufen in der assoziativen Route des Katalysezyklus vorgeschlagen [32, 34, 35]. Andererseits kann durch die Verdrängung eines einzähnigen Liganden durch CO ein lediglich vierfach koordinierter neutraler Komplex entstehen (dissoziativer Mechanismus), welcher auch alle zur Acylbildung notwendigen Fragmente beinhaltet [36, 37].



Schema 8: Assoziativer bzw. dissoziativer Mechanismus der Carbonylinserterion.

Diese recht unterschiedlichen, zum Teil nachgewiesenen Rollen des Zinnchlorids lassen sich durch das feine Zusammenspiel von Liganden, Konzentrationen, Partialdrücken, Temperatur, Lösungsmittel und Komplex erklären. So bildet sich ein kationischer Komplex eher, wenn er durch ein polares oder koordinierendes Lösungsmittel stabilisiert werden kann. Gleichzeitig wird das $SnCl_3^-$ -Gegenion durch das Lösungsmittel solvatisiert. Würde man den Komplex in einem unpolaren Lösungsmittel beobachten, so erscheint die Pt-Sn-Bindung wahrscheinlicher, da in dieser Form ionische Fragmente vermieden werden. Durch Zugabe eines koordinierenden Moleküls, wie z. B. Kohlenmonoxid könnte diese stabile Pt-Sn-Bindung jedoch eine heterolytische Spaltung eingehen, um den möglicherweise bevorzugten kationischen Carbonylkomplex zu bilden.

Auf den genauen Mechanismus der Olefininsertion in die Pt-H-Bindung, die dann folgende CO-Insertion und die abschließende Hydrierung soll an dieser Stelle nicht eingegangen und statt dessen auf die entsprechende Literatur verwiesen werden [19, 33, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47].

2.1.2.3 Der Katalysatorkomplex

Aktivität und Selektivität eines Katalysatorkomplexes können in erheblichem Maße durch Liganden beeinflusst werden. Daher hat man lange versucht, diese Einflußgrößen zu untersuchen und zu systematisieren. Die Einflußgrößen, die auf einen Katalysatorkomplex wirken, sind bezüglich des Zentralmetalls seine Elektronenkonfiguration, seine Orbital-symmetrie, die Anzahl der freien Koordinationsstellen und bei ionischen Komplexen die Ladung. Bei letzteren muß auch der Einfluß des Gegenions beachtet werden. Dieses kann als koordinierender und nicht-koordinierender Ligand Einfluß nehmen.

Einflußgrößen seitens des Liganden sind dessen sterische und elektronische Eigenschaften. So kann der Ligand, je nach seinen Donor- oder Akzeptoreigenschaften, die Elektronendichte am Zentralmetall herauf- oder herabsetzen. Dies hat als Konsequenz, daß die Bindungsstärke des Zentralatoms zum Substrat beeinflusst wird. Sterisch anspruchsvolle Liganden beeinflussen durch ihre Raumerfüllung sowohl die Anordnung der Koordinationsstellen am Zentralatom als auch die maximale Anzahl der möglichen Koordinationsstellen. Chelatliganden bedingen eine entsprechend festere Bindung durch entropische Effekte. Hier kommt auch dem Bißwinkel eine große Bedeutung zu. Zur Beschreibung und Bewertung der sterischen und elektronischen Eigenschaften von Liganden wurden die im folgenden beschriebenen Modelle entwickelt.

2.1.2.4 Ligandenkonzepte

Bei Liganden spielt neben den elektronischen Eigenschaften, dem sogenannten elektronischen Parameter χ , auch die räumliche Struktur der Liganden eine große Rolle [48, 49].

Zur Veranschaulichung der räumlichen Struktur modifizierter Katalysatorkomplex entwickelte Tolman das Modell der Raumkegel [50, 51]. Dieses allgemein anerkannte Modell dient der Beschreibung sterischer Einflüsse bei Phosphorliganden (siehe Abbildung 2).

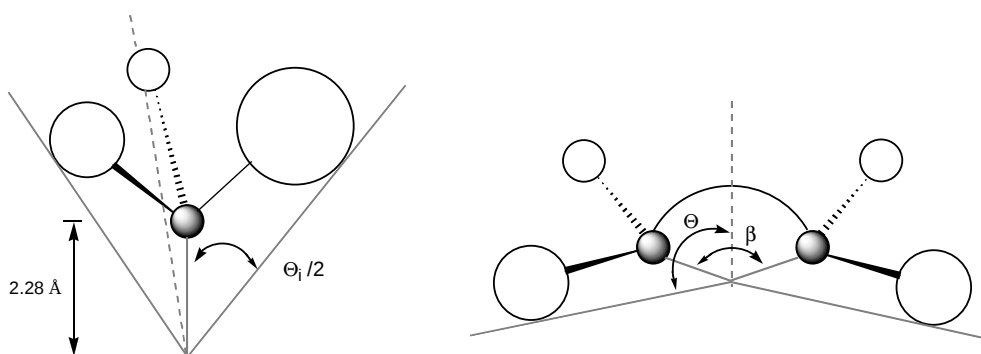
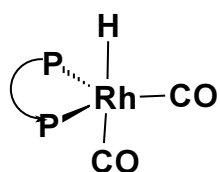
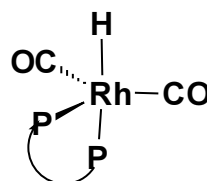


Abbildung 2: Definition des Raumkegelwinkel Θ für unsymmetrisch substituierte P-Liganden und für chelatisierende Bisphosphane nach Tolman

Danach hängt der Kegelwinkel eines Diphosphanliganden direkt vom Bißwinkel β ab. Über den Einfluß des Bißwinkels auf die Selektivitäten in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung berichtete erstmals C. Casey [52]. Lineare Aldehyde werden bevorzugt gebildet, wenn der Ligand eine bis-äquatoriale (120°) Koordination zuläßt. Hingegen koordiniert bei einem natürlichen Bißwinkel von 90° der Ligand axial-äquatorial. Die Selektivität zum linearen Produkt nimmt dann ab (siehe Abbildung 3). Unter dem von Casey und Whiteker definierten *natürlichen Bißwinkel* β_n versteht man den bevorzugten Chelatisierungswinkel eines Liganden, der nur durch den Zwang des Rückgrats und nicht durch den Valenzwinkel des Metalls bestimmt wird [53].



$$\beta = 120^\circ \text{ eq/eq}$$



$$\beta = 90^\circ \text{ eq/ax}$$

Abbildung 3: Bißwinkelabhängige Konfiguration von Hydridorhodiumcarbonylkomplexen.

Erweitert wurden diese Erkenntnisse von P.W.N.M van Leuwen durch den Einsatz von neuartigen Diphosphanen mit natürlichen Bißwinkeln von 100° bis 131° . Diese basieren auf dem in Abbildung 4 dargestellten starren Xanthen-Rückgrat. In der Hydroformylierung von 1-Octen wurden mit diesen Liganden *n:iso*-Verhältnisse von bis zu 80.5 erhalten [54, 55].

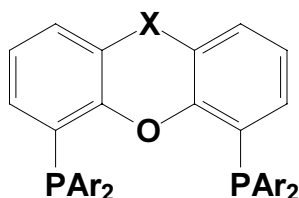
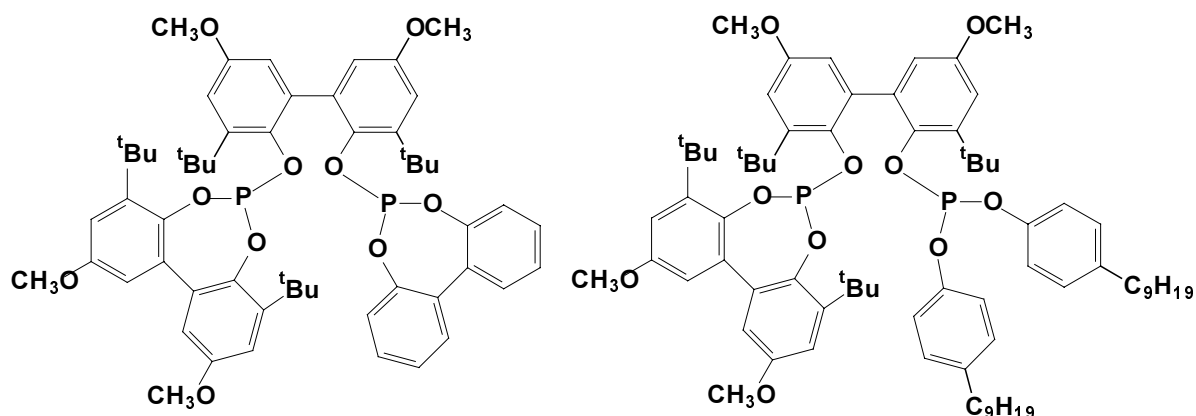


Abbildung 4: van Leeuwen's Xantphos-Ligand.

Auch in der Hydroformylierung von funktionalisierten Olefinen wie 3-Pentensäuremethylester mit Pt/Sn-Systemen zeigen die Xantphosliganden gute Regioselektivitäten [14].

Bei der Hydroformylierung innerer Olefine zu endständigen Aldehyde werden ebenfalls Chelatliganden mit definiertem Bißwinkel eingesetzt. Die *BASF* setzt in einem Verfahren zur rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester zum 5-Formylvaleriansäuremethylester die in Schema 9 dargestellten, von *Union Carbide* entwickelten sterisch anspruchsvollen Biphosphitliganden ein. Mit diesen Liganden werden *n:iso*-Verhältnisse von 5,6 – 6,2 erreicht [56, 57, 58, 59, 60, 61].



Schema 9: Selektive Liganden zur Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester.

2.1.3 Verfahrenstechnische Aspekte der Hydroformylierung

Rhodium hat in letzten Jahren aufgrund seiner höheren Aktivität und Selektivität zunehmend Cobalt als Hydroformylierungskatalysator verdrängt. Im Gegensatz zu Cobalt ist Rhodium zwar ein teures Edelmetall (Faktor 1000 teurer), dafür ist seine Aktivität auch ca. 1000 mal höher. Daher ist die Verwendung von Rhodium nur wirtschaftlich sinnvoll, wenn die Katalysatorverluste sehr gering gehalten werden können ($< 0,3$ ppm) [62]. Dies ist nur durch den Einsatz eines einfachen prozeßtechnischen Verfahrens zur verlustfreien Rückgewinnung des Katalysators nach der Reaktion möglich.

2.1.3.1 Katalysator-Regenerierung in der homogenen einphasigen Katalyse

Die Abtrennung bzw. Immobilisierung des Katalysators stellt ein großes Problem in der homogenen Katalyse dar. Falbe und Weber [63] haben z. B. Rhodium-Katalysatoren, die nicht mit Phosphanen modifiziert sind, nach der Reaktion mit Ameisensäure behandelt, das Rhodium extrahiert und anschließend als Salz einer höheren Fettsäure gefällt und praktisch ohne Verlust zurückgewonnen. Außerdem wird in der Patentliteratur die Extraktion von Rhodium mit wässrigen Halogenlösungen [64] oder mit wässrigen Blausäure/Triethanolamin-Lösungen beschrieben [65]. Die Rückgewinnung von Rhodium soll auch durch Adsorption an Ionenaustauschern [66, 67, 68, 69, 70] oder Polymeren [71], die Phosphangruppen enthalten, möglich sein. Die Umkehrosmose mit selektiv permeablen Membranen wird ebenfalls diskutiert.

Im Vergleich zu nicht modifizierten Rhodiumkatalysatoren sind die mit phosphorhaltigen Liganden (z. B. Phosphane und Phosphite) modifizierte Komplexe nicht flüchtig und thermisch viel stabiler [72]. Daher lassen sich die Oxoprodukte kurzkettiger Olefine ($C_3 - C_5$) destillativ vom Katalysator abtrennen. Billig et al. [73] beschreiben dies für die Hydroformylierung kurzkettiger Olefine, bei denen sich der Katalysator, gelöst in nicht abreagierten Edukt, im Destillationsrückstand befindet. Bei Propen als Olefin lassen sich zudem die Reaktionsprodukte gasförmig aus der Reaktionslösung austreiben (LPO-Prozeß). Das Austreiben der Oxoprodukte mit Synthesegas ist bei höheren terminalen Olefinen bis zum 1-Octen möglich. Allerdings muß der dabei mitgerissene Ligand, wie z. B. Triphenylphosphan (TPP), anschließend destillativ aufgearbeitet werden. Der Destillationsrückstand mit dem Rhodiumkatalysator kann danach durch Säuren [74] oder durch Peroxide [75] extrahiert werden. Hierzu werden in der Literatur auch Dialyse- [76] und Umkehrosmoseverfahren [77] beschrieben. Der Rhodiumkatalysator kann durch Zugabe von Triphenylphosphan und Erhitzen unter Synthesegas regeneriert werden [78].

2.1.3.2 Rezyklierung des Katalysators durch Zwei-Phasen-Katalyse

Eine weitere Möglichkeit Produkt- und Katalysatorphase voneinander zu trennen, ist die Möglichkeit Reaktionen zweiphasig durchzuführen. In diesem Reaktionsmodus wird die begrenzte Mischbarkeit der organischen Produkte in der Katalysatorphase zur Abtrennung ausgenutzt.

Beim *Ruhrchemie/Rhône-Poulence-Prozeß* zur Hydroformylierung von Propen [2,3] und bei der Hydroformylierung von Buten [79] wird ein solcher zweiphasiger Reaktionsprozeß großtechnisch realisiert. Wasser dient dabei als polare Katalysatorphase. Die Nutzung des Wassers als Katalysatorphase macht allerdings eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit der Ligandensysteme erforderlich. Diese Erhöhung konnte durch die Sulfonierung der Arylsubstituenten des Triphenylphosphans erreicht werden. Das Verfahren ist jedoch wegen der beschränkten Löslichkeit der Olefine in Wasser auf kurzkettige Olefine beschränkt (bis max. C₅).

Großtechnisch wird die Trennung durch einen nachgeschalteten Phasenseparator realisiert, in dem die organische Produktphase von der wässrigen Katalysatorphase abgetrennt und zur Gewinnung der Aldehyde in eine Destillationskolonne geführt wird. Die wässrige Phase wird nach Aufbereitung in den Reaktor zurückgeführt (siehe Abbildung 5).

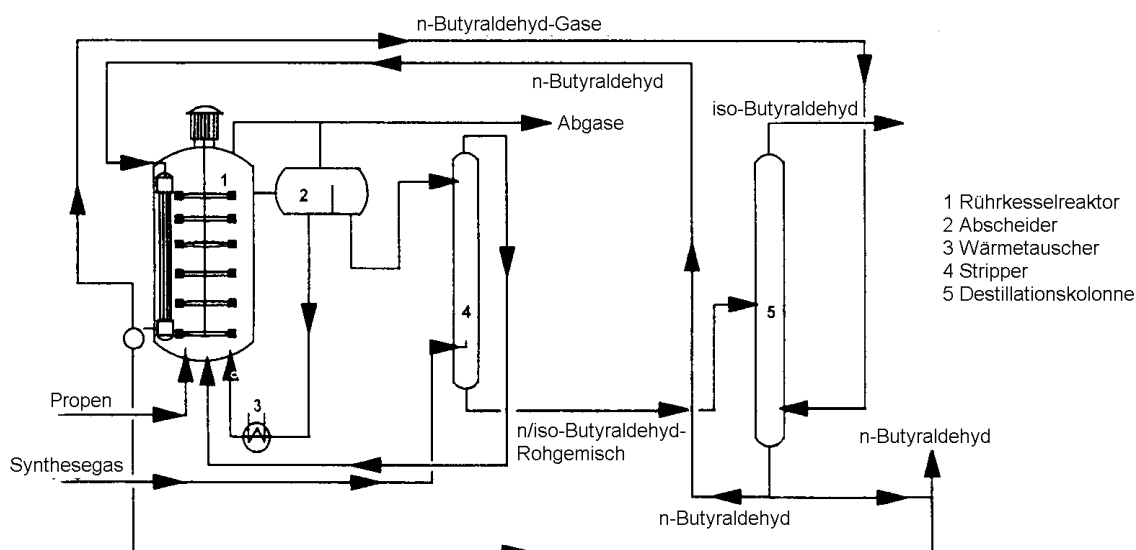
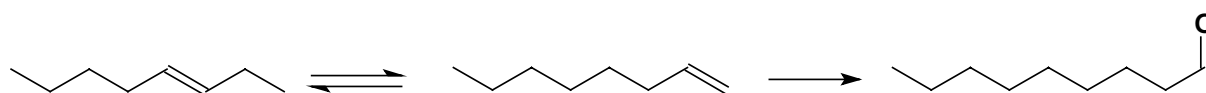


Abbildung 5: Fließdiagramm des *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozesses* (RCH/RP) [9].

2.1.4 Aktuelle Forschungsgebiete

Die aktuelle Forschung auf dem Gebiet der Hydroformylierung beschäftigt sich sehr stark mit der Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme, die in der Lage sind, interne Olefine zuerst zu endständigen Olefinen zu isomerisieren und sie dann anschließend zu linearen Aldehyden zu hydroformylieren (siehe Schema 10).

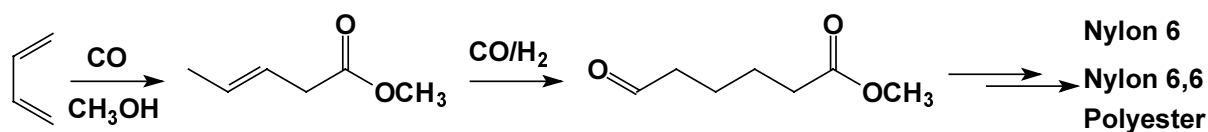


Schema 10: Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden.

Technische Anwendung könnte ein solches Katalysatorsystem in der Hydroformylierung von Raffinat II, einer Mischung aus Butenen, die beim Steam-Cracken anfällt, zu linearen Aldehyden finden.

Denkbar wäre auch das Produktgemisch des Dimersol-Prozesses selektiv zu endständigen Aldehyden zu hydroformylieren. Bei dieser mit Aluminiumalkylen aktivierten nickel-katalysierten Dimerisierung von *n*-Buten (Raffinat II) entsteht ein Produktgemisch aus verschiedenen internen und endständigen, linearen und verzweigten Octenen, die in einer nachfolgenden Hydroformylierung umgesetzt werden. Die Hydroformylierung solcher preiswerten Olefingemische zu hochwertigen Aldehyden ist eine industrielle Zielsetzung.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die endständige Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters, dem Zwischenprodukt einer in Schema 11 dargestellten Syntheseroute zur Nylon- oder Polyesterherstellung ausgehend vom preiswerten Überschussprodukt 1,3-Butadien.

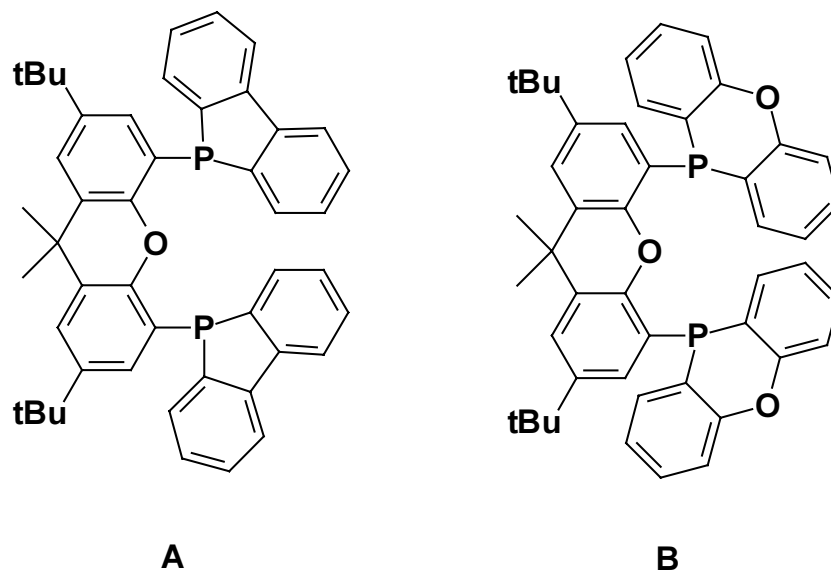


Schema 11: Neue Syntheseroute vom Butadien zu Nylon und Polyester.

Die selektive Hydroformylierung interner Alkene, die sowohl für die Industrie als auch in organischen Synthese von großem Interesse ist, ist noch nicht befriedigend gelöst. Es gibt bislang nur wenige Rhodiumkatalysatoren, die interne Alkene mit akzeptabler Geschwindigkeit hydroformylieren und wenige davon liefern bevorzugt lineare Aldehyde [80]. Beträchtliche Fortschritte wurden mit sperrigen Diphosphiten als Liganden erzielt [81].

In Zusammenhang mit der Entwicklung von Liganden, die hohe Regioselektivitäten zu linearen Aldehyden bei rhodiumkatalysierten Hydroformylierungen induzieren, haben die Gruppen um van Leeuwen und Casey neue Diphosphanliganden vorgestellt, deren Bißwinkel um 120° liegen [82].

Neuere Arbeiten von van Leeuwen beschäftigen sich mit der Synthese und Anwendung von Dibenzophospholyl- und Phenoxaphosphanyl-substituierten Xanthen-Liganden **A** und **B** in der Hydroformylierung interner Alkene [55]. Mit diesen Liganden gelingt es, mit hohen Aktivitäten und Selektivitäten 1-, *trans*-2- und *trans*-4-Octen zum linearen Nonanal zu hydroformylieren (siehe Tabelle 2).



Schema 12: Dibenzophospholyl- (**A**) und Phenoxaphosphanyl-substituierten (**B**) Xanthen-liganden [55]

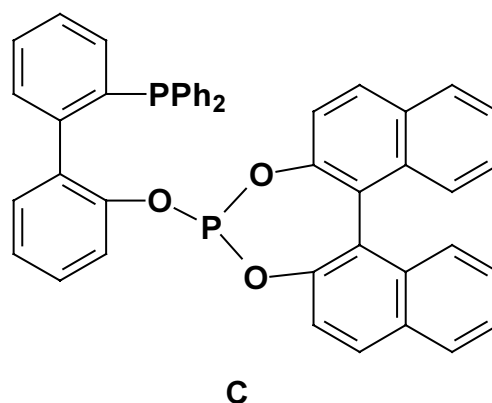
Tabelle 2: Hydroformylierung von 1-, *trans*-2- und *trans*-4-Octen [55].

Ligand	Substrat	<i>n:iso</i>	TOF [h ⁻¹]
PPh ₃	1-Octen	3.1	1880
A	1-Octen	65	360
B	1-Octen	68	1100
PPh ₃	2-Octen	0.9	39
A	2-Octen	9.5	65
B	2-Octen	9.2	112
PPh ₃	4-Octen	0.3	2.4
A	4-Octen	6.1	15
B	4-Octen	4.4	20

In einer kürzlich erschienen Arbeit von Beller et al. zur Hydroformylierung interner Olefine wird das Konzept beschrieben, zwei verschiedene Katalysatorsysteme gleichzeitig zu benutzen [83]: Zuerst wird mit einem Isomerisierungskatalysator zum endständigen Olefinen isomerisiert und dann mit einem Hydroformylierungskatalysator der lineare Aldehyd gebildet. Die Anforderungen, die an ein solches Katalysatorsystem gestellt werden, bestehen darin, daß

- die Hydroformylierung des endständigen Olefins wesentlich schneller sein muß als die des internen,
- die Regioselektivität des Katalysators bei der Hydroformylierung endständiger Olefine sehr hoch in Richtung des *n*-Aldehyds liegen muß,
- die Isomerisierungsgeschwindigkeit wesentlich schneller sein muß als die Hydroformylierungsgeschwindigkeit.

Unter Verwendung des chelatisierenden Liganden **C** gelang den Autoren erste vielversprechende Ergebnisse.



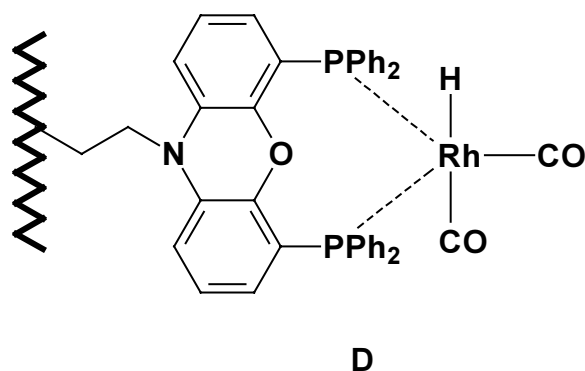
Schema 13: Von Takaya entwickelter Ligand zur asymmetrischen Hydroformylierung [84].

Wie die Tabelle 3 zeigt, kann durch den Einsatz eines Ruthenium-Carbonyl-Komplexes als Cokatalysator die Isomerisierung des *E/Z*-2-Buten so begünstigt werden, daß die nachfolgende rhodiumkatalysierte Hydroformylierung einen wesentlich höheren *n*-Aldehyd Anteil aufweist als die ohne Cokatalysator. Die *n:iso* Selektivität ist zwar noch nicht auf dem Niveau einer industriellen Nutzung, jedoch zeigt das Beispiel, daß es möglich ist, die Selektivität der Hydroformylierung eines internen Olefins durch Zugabe eines zweiten Katalysators zu erhöhen.

Tabelle 3: Rh-katalysierte Hydroformylierung von Butenen mit Ligand C.

Substrat	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [mol %]	<i>n:iso</i>	TOF [h^{-1}]
1-Buten	-	3.3	15800
<i>E</i> -2-Buten	-	0.01	400
<i>E</i> -2-Buten	0.5	1.3	2000

Ein weiterer Aspekt der aktuellen Forschung liegt in der Abtrennung des Katalysators von den Produkten. Neben der Zwei-Phasen-Katalyse, die im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren realisiert wird, beschäftigen sich van Leeuwen et al. mit der Immobilisierung homogener Katalysatorsysteme auf Polymerharzen [85]. Die von van Leeuwen entwickelten hochselektiven Xanthen-Liganden werden dabei über ihr Rückgrat an das Polymerharz gebunden und über die Phosphanfunktion an den Rhodiumkomplex koordiniert (siehe Schema 14).



Schema 14: An Polymerharz immobilisiertes [HRh(Siloxantphos)(CO)₂].

In der Hydroformylierung von 1-Octen wurde mit diesem immobilisierten Rhodiumkatalysator die in Tabelle 4 dargestellten Selektivitäten erzielt, die den Ergebnissen der homogenen Katalyse entsprechen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Polymerharz abfiltriert.

Tabelle 4: Hydroformylierung von 1-Octen mit **D**.

Zyklus	<i>n:iso</i>	TOF [h ⁻¹]	Rh-Ausbluten [%]
1	32	35	< 1
2	36	36	< 1
3	35	36	< 1
4	35	35	< 1
8	33	37	< 1

Ein Ausbluten des Rhodiumkatalysators konnten die Autoren nicht beobachten, so daß der so immobilisierte Katalysator mit unveränderter Aktivität und Regioselektivität für weitere Reaktionen eingesetzt werden konnte.

Allerdings liegt die Aktivität dieses immobilisierten Katalysators um den Faktor 10 niedriger als im homogenen Fall. Daher erscheint der Einsatz dieses hochselektiven, im homogenen Fall auch hochaktiven Katalysator/Liganden Systems in der homogenen Zwei-Phasen-Katalyse ein vielversprechend Ansatz zu sein.

2.2 Ionische Flüssigkeiten im Hinblick auf die Verwendung als Hydroformylierungsmedium

Neben den bisher bekannten Reaktionsmedien Wasser und organische Lösungsmittel sind in den letzten Jahren Publikationen erschienen, die eine neue Klasse von Reaktionsmedien beschreiben: *Die ionischen Flüssigkeiten*. Diese Flüssigkeiten sind von Interesse, da sie neue physikalische und chemische Eigenschaften gegenüber den bisher bekannten Reaktionsmedien zeigen [5, 6]. Mit vielen organischen Produktgemischen bilden ionische Flüssigkeiten zwei Phasen, so daß zum Beispiel eine Katalysatorabtrennung in der homogenen Katalyse möglich ist. Außerdem besitzen sie keinen meßbaren Dampfdruck, was eine destillative Produktabtrennung ermöglicht.

In den folgenden Kapiteln werden wesentlichen Aspekte diskutiert, die zum Verständnis der ionischen Flüssigkeiten im Hinblick auf eine Verwendung als Lösungsmittel in der Hydroformylierung, hilfreich sind.

2.2.1 Definition und Historie

Unter einer ionischen Flüssigkeit, in der englisch-sprachigen Literatur „Ionic Liquid“ genannt, versteht man allgemein eine Flüssigkeit, die aus Ionen besteht. Jedoch grenzt sich diese Flüssigkeit deutlich von den bisher bekannten Salzschnmelzen ab [5, 86]: Während man beim Begriff der Salzschnmelzen gewöhnlich an hochschmelzende, hochviskose und korrosive Medien denkt, liegt der Flüssigkeitsbereich bei ionischen Flüssigkeiten schon in Bereichen von Temperaturen unter 80 °C. Betrachtet man andere physikalische Eigenschaften, wie Dichte und Viskosität, so findet man weitere Unterscheidungsmerkmale zu den hochtemperatur-flüssigen Schnmelzen, die im folgenden noch eingehend diskutiert werden. Die (zunächst etwas willkürlich anmutende) Grenzziehung zwischen Salzschnmelzen und ionischen Flüssigkeiten bei einer Schnmelztemperatur von 80 °C, läßt sich durch die sprunghafte Verbesserung der Anwendungsbreite flüssiger Salze unterhalb dieser Temperatur rechtfertigen: Auch wenn einige Beispiele bekannt sind, in denen Hochtemperatur-Salzschnmelzen erfolgreich als Reaktionsmedien in synthetischen Anwendungen eingesetzt wurden [87], erlaubt doch erst ein Flüssigkeitsbereich unter 80 °C die vielfältige Substitution konventioneller, organischer Lösungsmittel durch ionische Flüssigkeiten.

Die Entwicklung ionischer Flüssigkeiten reicht bis in das Jahr 1929 zurück. Damals beschrieben Sugden und Wilkins die Darstellung von Ethylammonium-nitrat [88], ein bei Raumtemperatur flüssiges Salz, das allerdings in der Regel eine geringe Menge an Wasser (200-600 ppm) enthält [89].

Die ersten ionischen Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen wurden 1948 von F. H. Hurley und T. P. Wier, Jr. am Rice Institute in Texas als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium entwickelt [90]. In den darauf folgenden Jahren konzentrierten sich die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf elektrochemische Anwendungen. Vor allem die Gruppe um Osteryoung und die US-Air Force am Frank J. Seiler Research Laboratory/Colorado trieben die Entwicklung neuer, bei Raumtemperatur flüssiger Chloroaluminat-Schmelzen zur Herstellung von Hochleistungsbatterie-Systemen zur militärischen Nutzung in den siebziger Jahren voran [91].

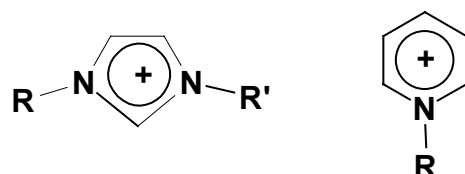
Bereits 1967 erschien ferner eine Arbeit von Swain et al. in der Tetra-*n*-hexylammoniumbenzoat als Lösungsmittel für kinetische und elektrochemische Untersuchungen beschrieben wurde [92]. Auch wenn das bei Raumtemperatur flüssige Salz als Hemihydrat vorliegt, ist diese Veröffentlichung von wegweisender Bedeutung, da sie bereits eine quantitative Bestimmung der Ionisierungskraft des untersuchten ionischen Mediums enthält.

Anfang der achtziger Jahre begannen die Gruppen um Seddon und Hussey, Chloroaluminat-Schmelzen als nicht-wässrige, polare Lösungsmittel zur Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen zu nutzen. Meist wurde von elektrochemischen Aspekten der entsprechenden Übergangsmetallchlorokomplexe ausgegangen [93]. Spektroskopische und komplexchemische Arbeiten kamen hinzu [94].

Die ersten Publikationen, in denen ionische Flüssigkeiten als neue Reaktionsmedien und Katalysatoren für die organische Synthese beschrieben wurden, erschienen Ende der achtziger Jahre: Acide ionische Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen erwiesen sich als effektive Friedel-Crafts-Katalysatoren, [95] Phosphoniumhalogenid-Schmelzen konnten erfolgreich als Reaktionsmedien in nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen eingesetzt werden [96].

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für homogene Übergangsmetallkatalysatoren wurde erstmals 1990 durch Chauvin et al. vom Institut Français de Pétrole (IFP) beschrieben. Die Gruppe löste Nickel-Katalysatoren in schwach-aciden Chloroaluminat-Schmelzen und untersuchte die katalytischen Eigenschaften der resultierenden ionischen Katalysatorlösungen in der Dimerisierung von Propen [97].

Eine beträchtliche Erweiterung erfuhr das Konzept der ionischen Flüssigkeiten durch Wilkes, der 1992 die Synthese von luft- und wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten mit 1,3-Dialkylimidazolium- bzw. N-Pyridinium-Ionen beschrieb (siehe Schema 15) [98]. Auch diese wurden bereits als Lösungsmittel z. B. in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Olefinen eingesetzt [99].



Schema 15: 1,3-Dialkylimidazolium- und N-Pyridinium-Kationen.

Ionische Flüssigkeiten werden heute aufgrund ihrer vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten als „Designer Solvents“ bezeichnet: Chemische und physikalische Eigenschaften lassen sich durch geringe strukturelle Veränderungen stufenweise auf die jeweilige Reaktion abstimmen. Vor diesem Hintergrund werden die ionischen Flüssigkeiten oft mit Begriffen „saubere Chemie“ oder „Green Chemistry“ verbunden. [5, 6, 100, 101].

2.2.2 Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Die besondere Flexibilität der ionischen Flüssigkeiten ist gekennzeichnet durch die vielfältigen Möglichkeiten der Kombination von Anionen und Kationen. Zählt man noch Mischungen mehrerer ionischer Flüssigkeiten hinzu, die dann raumtemperatur-flüssige Schmelzen bilden können, erscheinen die Kombinationsmöglichkeiten nahezu unbegrenzt.

Die Synthese der ionischen Flüssigkeiten wird im wesentlichen von ihren koordinierenden Eigenschaften bestimmt. Die koordinierenden Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit sind ein wesentliches Kriterium für die Anwendung als Lösungsmittel in der homogenen Katalyse. Zum einen darf das Lösungsmittel nicht die Bildung freier Koordinationsstellen am Katalysator verhindern, zum anderen soll es aber unter Umständen in der Lage sein, Katalysatorintermediate vorübergehend zu stabilisieren, um einen Katalysatorverlust durch Deaktivierung zu verhindern.

2.2.2.1 Einteilung der ionischen Flüssigkeiten nach ihren koordinativen Eigenschaften im Hinblick auf die Synthese

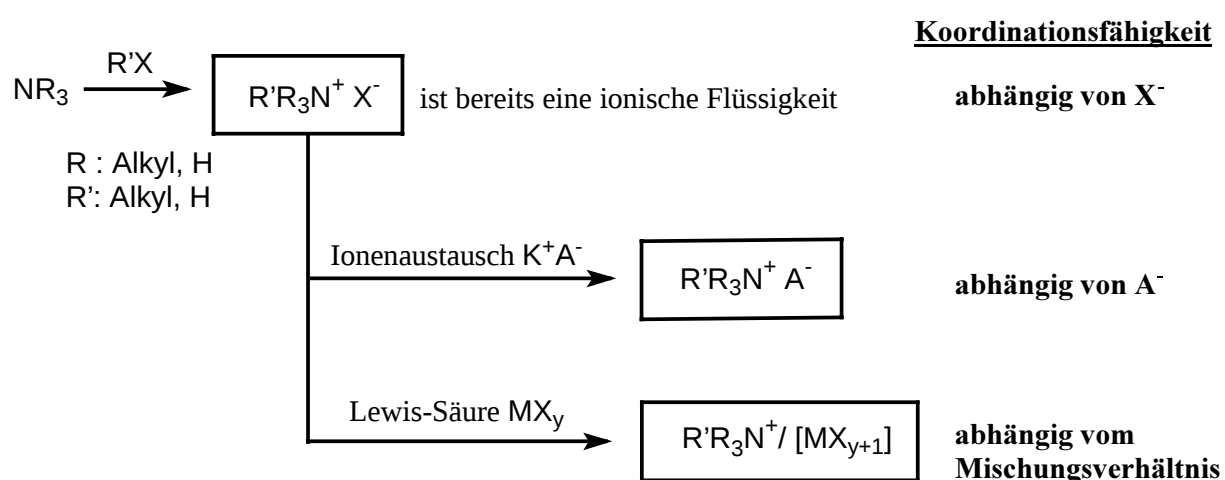
Die koordinativen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten sind an ihre Acidität gekoppelt und können ebenfalls in einem weiten Bereich variiert werden. Diese Eigenschaften werden wesentlich von der Natur des verwendeten Anions geprägt. Zwischen *stark basisch* / *stark koordinierend* und *stark sauer* / *praktisch nicht koordinierend* sind durch gezielte Auswahl des Anions zahlreiche Zwischenstufen realisierbar. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die koordinativen Eigenschaften verschiedener Anionen.

Tabelle 5: Koordinative Eigenschaften unterschiedlicher Anionen [106].

<i>Koordination</i>				
stark (basisch)	>	schwach (neutral)	>	nicht (sauer)
Cl ⁻		AlCl ₄ ⁻		Al ₂ Cl ₇ ⁻
Ac ⁻		CuCl ₂ ⁻		Al ₃ Cl ₁₀ ⁻
NO ₃ ⁻			SbF ₆ ⁻	
SO ₄ ²⁻			BF ₄ ⁻	Cu ₂ Cl ₃ ⁻
ROSO ₃ ⁻			PF ₆ ⁻	Cu ₃ Cl ₄ ⁻

Allen Syntheserouten ist als erster Schritt der Aufbau des Kations gemeinsam (siehe Schema 16). Dieser erfolgt durch Quaternisierung eines Amins oder eines Phosphans. Schon bei diesem Schritt können, wie später in Kapitel 2.2.2.3.1 beschrieben wird, bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen entstehen.

Nachdem das Kation aufgebaut ist, entscheidet sich im nächsten Schritt, welche ionische Flüssigkeit hergestellt wird: Nicht koordinierende ionische Flüssigkeiten vom Typ $[\text{Kation}]^+ / [\text{MX}_{y+1}]^-$ oder eine mehr oder weniger koordinierende Flüssigkeit vom Typ $[\text{Kation}]^+ [\text{A}]^-$.

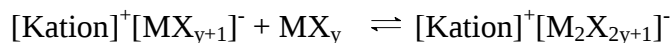
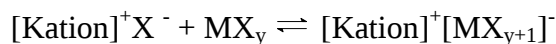


Schema 16: Syntheseroute der ionischen Flüssigkeiten.

2.2.2.2 Lewis-saure/ nicht koordinierende ionische Flüssigkeiten vom Typ $[\text{Kation}]^+ / [\text{MX}_{y+1}]^-$

Lewis-saure, nicht koordinierende ionische Flüssigkeiten entstehen bei der Reaktion eines Überschusses an Lewis-Säure MX mit dem Halogenidsalz $[\text{Kation}]^+ \text{X}^-$ (siehe Schema 16).

In diesem Fall können sich zusätzliche Anionspecies ausbilden, wenn es zu einer weiteren Säure-Base-Reaktion mit dem bereits gebildeten Anion kommt. Ein solches Verhalten zeigen beispielsweise Chloroaluminat-Schmelzen (siehe Schema 17) [102]:



Schema 17: Reaktionen Lewis-saurer, nicht koordinierender ionischer Flüssigkeiten

Die Bildung der verschiedenen Anionen erfolgt in Abhängigkeit vom eingesetzten Verhältnis Chlorid/ AlCl_3 . Man erkennt aus Schema 17, daß bei der Zugabe von Aluminiumtrichlorid zum Chloridsalz zunächst das Anion AlCl_4^- gebildet wird. Bei einem Aluminiumtrichloridanteil von genau 0.5 liegt praktisch nur dieses Anion vor. In Systemen mit $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ bilden sich mehrkernige Chloroaluminat-Anionen aus, die untereinander, mit dem AlCl_4^- Ion und bei sehr hohem AlCl_3 -Gehalt auch mit dimerem Aluminiumtrichlorid im Gleichgewicht stehen.

Chloroaluminat-Schmelzen sind zwar die bekanntesten, aber nicht die einzigen ionischen Flüssigkeiten, die durch Reaktion eines Halogenids mit einer Lewis-Säure dargestellt werden können. Weitere Beispiele werden in Tabelle 6 vorgestellt.

Tabelle 6: Beispiele für ionische Flüssigkeiten, die durch Reaktion eines Halogenids mit einer Lewissäure dargestellt werden können.

Ionische Flüssigkeit	Nachgewiesene Anionen	Literatur
$[\text{Kation}]^+ \text{Cl}^- / \text{AlCl}_3$	Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$	[103]
$[\text{Kation}]^+ \text{Cl}^- / \text{AlEtCl}_2$	AlEtCl_3^- , $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_5^-$, $\text{Al}_2\text{EtCl}_6^-$	[104]
$[\text{Kation}]^+ \text{Cl}^- / \text{BCl}_3$	Cl^- , BCl_4^-	[105]
$[\text{Kation}]^+ \text{Cl}^- / \text{CuCl}$	CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^-	[106]
$[\text{Kation}]^+ \text{Cl}^- / \text{SnCl}_2$	SnCl_3^- , Sn_2Cl_5^-	[107]

Kation= Pyridinium-, Imidazolium-.

2.2.2.3 Ionische Flüssigkeiten vom Typ [Kation]⁺[A]⁻

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Lewis-sauren, nicht koordinierenden ionischen Flüssigkeiten stellen ionische Flüssigkeiten vom Typ [Kation]⁺[A]⁻ einfache binäre Mischungen dar. Läßt sich die gewünschte ionische Flüssigkeit nicht direkt durch die Quaternisierung des Amins herstellen, kann das gewünschte Anion durch eine Austauschreaktion eingeführt werden.

2.2.2.3.1 Synthese durch Quaternisierung des Amins

Die bereits erwähnte Quaternisierung des Amins bzw. Phosphans wird mit in der organischen Chemie üblichen Alkylierungsreagenzien durchgeführt. Dazu kommen Alkylhalogenide zum Einsatz, die in der Regel in hohen Ausbeuten Imidazole oder Pyridine zu den entsprechenden Halogenidsalzen umsetzen. Dabei ergeben sich vor allem bei den mit langkettigen Alkylgruppen substituierten Imidazoliumhalogenidverbindungen Schmelzpunkte in der Nähe der Raumtemperatur [91c].

Neuere Arbeiten erwähnen den Einsatz von Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) als Alkylierungsreagenz [108]. Die damit gebildeten 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-trifluormethansulfonat (EMIM CF₃SO₃) bzw. 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-trifluorsulfonat (BMIM CF₃SO₃) haben Schmelzpunkte von -9 bzw. 16 °C.

Ein weiteres klassisches Alkylierungsmittel sind die p-Toluolsulfonsäurealkylester. J.A. Andersen et al. [109] alkylierten Trialkylphosphan mit p-Toluolsulfonsäurealkylester und erhielten neben höher schmelzenden Salzen (80 – 120 °C) auch solche mit einem Schmelzpunkt von 70 – 71 °C (Ph₃POct OTs).

Die Synthese des Kations muß aber nicht unbedingt durch die Übertragung einer Alkylgruppe erfolgen, sondern kann auch durch Protonierung des Amins mit einer Brønsted-Säure erfolgen. So werden Monoalkylammoniumnitrate durch die Neutralisation wässriger Aminlösungen mit Salpetersäure hergestellt. Das Wasser wird anschließend im Vakuum entfernt [88, 110].

2.2.2.3.2 Synthese aus Salzlösungen durch Anionenaustausch

Nachdem das Kation durch eine Quaternisierungsreaktion aufgebaut ist, besteht die Möglichkeit, das bereits vorhandene Anion (z. B. ein Chlorid) gegen ein anderes auszutauschen. Dieser Austausch kann über zwei Wege verlaufen:

Zum einen kann das $[\text{Kation}]^+ \text{X}^-$ in Wasser gelöst werden und mit einer Brønsted-Säure versetzt werden, die das gewünschte Anion erzeugt. Das entstehende Hydrogenhalogenid wird mit Wasser ausgewaschen. Die ionische Flüssigkeit erhält man nach der Aufarbeitung in säurefreier Form.

Die andere Möglichkeit besteht im Ausfällen des unerwünschten Anions. So können z. B. Chloride in Form ihrer Silbersalze aus wässrigen Lösungen gefällt werden oder, die preiswertere Lösung, als Natrium- oder Ammoniumchlorid in einer trockenen acetonischen oder Methylenchlorid-Lösung ausgefällt werden.

Tabelle 7 zeigt einen Überblick über die durch Anionenaustausch dargestellten ionischen Flüssigkeiten

Tabelle 7: Beispiele für ionische Flüssigkeiten, die durch Anionenaustausch hergestellt werden können.

Ionische Flüssigkeit	Literatur
$[\text{Kation}]^+ \text{BF}_4^-$	[98, 111, 112]
$[\text{Kation}]^+ \text{PF}_6^-$	[111, 113]
$[\text{Kation}]^+ \text{SbF}_6^-$	[27, 114]
$[\text{Kation}]^+ \text{NO}_3^-$	[98]
$[\text{Kation}]^+ \text{CH}_3\text{CO}_2^-$	[98]
$[\text{Kation}]^+ \text{B}(\text{Et}_3\text{Hex})^-$	[115]
$[\text{Kation}]^+ \text{HSO}_3^-$	[116]

Kation= Pyridinium-, Imidazolium-, Ammonium-.

An dieser Stelle ist anzumerken, daß die Synthese hochreiner, binärer ionischer Flüssigkeiten besondere Anforderung an das präparative Arbeiten stellt. Die Reinheit der Systeme ist für Anwendungen als Lösungsmittel sowie zur Charakterisierung der physikalischen und chemischen Eigenschaften essentiell.

Während organische Lösungsmittel vor dem Gebrauch üblicherweise destillativ gereinigt werden, ist ein solcher Schritt auf Grund des nicht-flüchtigen Charakters ionischer

Flüssigkeiten bei deren Reinigung nicht möglich. Folglich muß bereits bei der Synthese binärer Systeme eine möglichst hohe Reinheit angestrebt werden. Beispielsweise muß beim Austausch eines Chloridions gegen das jeweils gewünschte Anion sichergestellt werden, daß keine Chloridionen im System verbleiben. Auch Rückstände der zur Synthese verwendeten Säure können zu einer unerwünschten chemischen Reaktivität führen.

2.2.3 Charakteristische Eigenschaften

Im folgenden wird auf die Eigenschaften der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten eingegangen. Dabei sollen diejenigen Eigenschaften betrachtet werden, denen beim Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Hydroformylierung besondere Bedeutung zukommt. Alle weiteren relevanten Eigenschaften sind der mittlerweile veröffentlichten Review-Literatur über ionische Flüssigkeiten zu entnehmen [5, 6].

Die Eigenschaften unterscheiden sich in physikalische und materialkundliche, chemische und allgemein praktische Anforderungen. Ziel soll es sein, allgemeine Gesetzmäßigkeiten aus den literaturbekannten Daten abzuleiten, nach denen ein ionisches Lösungsmittel für die Anwendung in der Hydroformylierung abgestimmt werden kann.

2.2.3.1 Dichte und Viskosität

Im Hinblick auf potentielle Anwendungsfelder im Bereich der technischen Zwei-Phasen-Katalyse kommen der Dichte und der Viskosität enorme Bedeutung zu.

Ein großer Dichteunterschied begünstigt die rasche Entmischung beider Phasen und ermöglicht eine rasche Produktabtrennung. Beim Fördern und Pumpen kann es aber zu erheblichen Problemen kommen, wenn sich die Dichten beider Phasen zu stark unterscheiden. Außerdem wird es bei zunehmenden Dichteunterschieden immer schwieriger, während der Reaktion eine ausreichende Durchmischung des gesamten Systems zu gewährleisten. Durchmischungsprobleme wirken sich wegen der geringeren Stoffaustauschfläche auf den Stoffübergang aus und können letztlich zu stark verminderten Reaktionsgeschwindigkeiten führen.

Die Viskosität der polaren Phase beeinflusst in einer Zwei-Phasen-Reaktion den Stoff- und Wärmetransport zwischen den beiden Phasen und damit unter Umständen die

Reaktionskinetik. Außerdem wird der Wärmetransport vom Reaktorinhalt an die Kühl- oder Heizflächen des Reaktors beeinflusst. So wirkt sich eine hohe Viskosität negativ auf den Stoff- und Wärmetransport aus und erhöht außerdem den Leistungseintrag der Rührer und Pumpen beim Durchmischen und Fördern.

Die Zahl der zugänglichen Literaturstellen zur quantitativen Viskositätsmessung beschränkt sich lediglich auf zwei Arbeiten von Wilkes aus den achtziger Jahren [117]. Darin beschreibt er seine Untersuchungen zum Viskositätsverhalten einiger Chloro- und Bromoaluminat in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schmelze, der Struktur des Kations und der Temperatur. Danach ist der Einfluß der Länge des Alkylsubstituenten am Imidazoliumkation gering, jedoch besteht eine erhebliche Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Die Abbildung 6 veranschaulicht dies am Beispiel der ionischen Flüssigkeit EMIM Cl/ AlCl_3 .

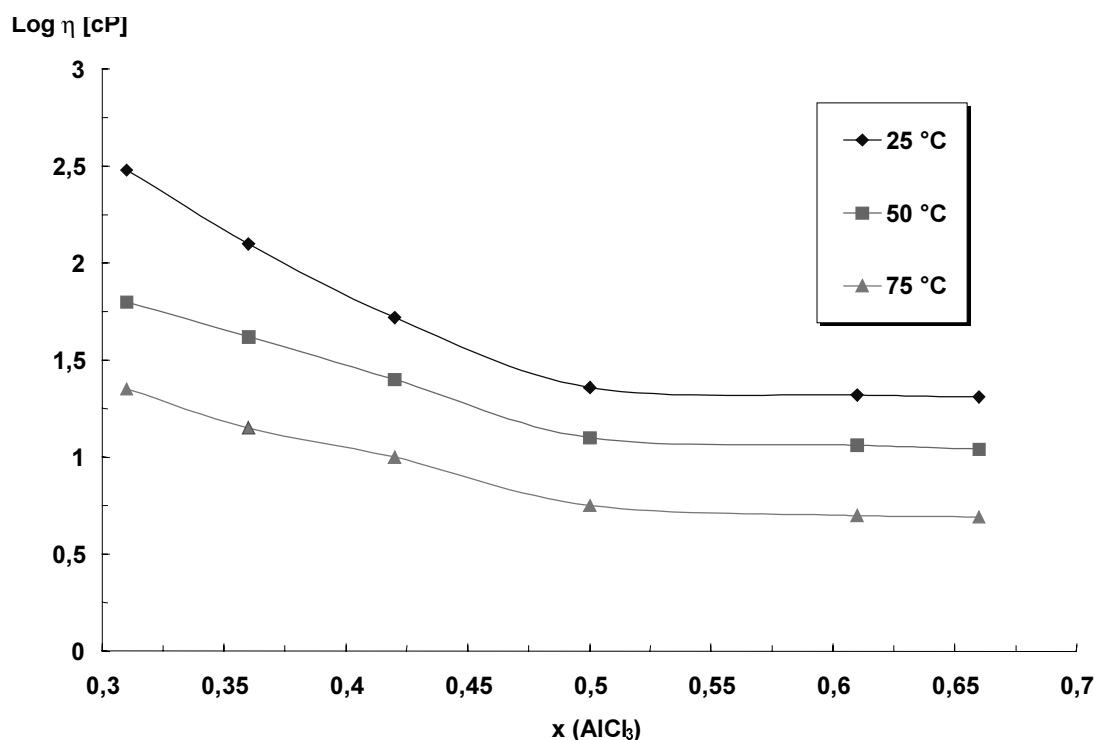


Abbildung 6: Temperaturabhängigkeit der Viskosität [117]

Zu den ionischen Flüssigkeiten des Typs $[\text{Kation}]^+ [\text{A}]^-$ liegen in der bisher veröffentlichten Literatur keine Viskositätsbestimmungen vor.

Auch die Anzahl frei zugänglicher Untersuchungen, die sich mit Dichtebestimmungen befassen, sind nur sehr gering. Lediglich die Gruppen um Hussey und Wilkes veröffentlichten Mitte der achtziger Jahre einige Dichtebestimmungen von unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten [118]. Daraus läßt sich allgemein folgern, daß die Dichte vergleichbarer ionischer Flüssigkeiten um so niedriger liegt, je sperriger das organische Kation ist. Mit Hilfe solcher geringfügiger struktureller Veränderungen am Kation ist eine sehr feine Regulierung der Dichte ionischer Flüssigkeiten möglich.

Durch Variationen am Anion lassen sich dagegen wesentlich deutlichere Effekte erzielen. Dabei gelingt es, Dichtebereiche zu erschließen, die für gebräuchliche organische Lösungsmittel eher ungewöhnlich sind.

Die wenigen Literaturbeispiele können dahingehend zusammengefaßt werden, daß mit den ionischen Flüssigkeiten eine Lösungsmittelklasse zur Verfügung steht, deren Dichte sich in weiten Bereichen variieren läßt. Dabei erfolgt die grobe Einstellung über die Wahl des Anions, eine Feinregulierung ist über die Modifizierung des Kations möglich.

2.2.3.2 Dampfdruck und Stabilität

Ionische Flüssigkeiten besitzen als Salzschnmelzen keinen meßbaren Dampfdruck. Dies ist aus verfahrenstechnischer Sicht ein großer Vorteil, da auf diese Weise in jedem Fall die destillative Trennung eines Reaktionsgemisch als effektive Methode zur Produktabtrennung möglich ist. Die bekannten Probleme durch Azeotropbildung zwischen Lösungsmittel und Produkten lassen sich so vermeiden.

Die thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeiten ist durch die Stärke der Heteroatom-Kohlenstoff-Bindung limitiert. Für quaternäre Ammoniumsalze wird 200 °C als obere Grenze der Arbeitstemperatur angegeben [86a]. Oberhalb dieser Temperatur kann es zu Umalkylierungsreaktionen am Kation kommen. Ionische Flüssigkeiten besitzen damit einen Flüssigkeitsbereich von bis zu 300 °C. Im Gegensatz zu Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln ergeben sich neuartige Möglichkeiten der kinetischen Kontrolle durch das Arbeiten in einem viel größeren Temperaturbereich.

Die chemische Stabilität ergibt sich aus der Reinheit der ionischen Flüssigkeit. So können bereits bei höheren Temperaturen geringe Mengen an Wasser bei PF_6^- - Schmelzen zur Zersetzung des Anions unter Bildung des hoch korrosiven Hydrogenfluorids führen.

2.2.3.3 Solvatationsstärke und Löslichkeitseigenschaften

Solvatations- und Löslichkeitseigenschaften von ionischen Flüssigkeiten kommen im Hinblick auf die Zwei-Phasen-Katalyse einer großen Bedeutung zu. So verdient die Einstellung des Löslichkeitsverhaltens einer ionischen Flüssigkeit besondere Aufmerksamkeit, da es das Ziel sein muß, eine ausreichende Löslichkeit des Edukts in der ionischen Katalysatorphase einzustellen, ohne den zweiphasigen Charakter der Reaktion zu verlieren. Gleichzeitig muß aber eine möglichst große Mischungslücke mit dem Wunschprodukt existieren, damit eine problemlose Produktabtrennung möglich ist.

Eine weitere Anforderung besteht in der guten Löslichkeit des Katalysatorkomplexes in der ionischen Flüssigkeit. Diese muß ausreichend gut sein, um ein „Ausbluten“ des Katalysators in die organische Phase zu verhindern. Systematische Untersuchungen zur Löslichkeit sind noch nicht veröffentlicht, jedoch läßt aus dem allgemeinen Verständnis und den bisherigen Katalyseerkenntnissen allgemeine Aussagen treffen: Der Katalysatorkomplex ist in ionischen Flüssigkeiten gut löslich, wenn er selbst ionisch aufgebaut ist oder *in situ* einen ionischen Übergangszustand durchläuft [119]. Außerdem sollte der Übergangsmetallkomplex in der ionischen Flüssigkeit besser löslich sein, wenn die chemische Ähnlichkeit zwischen den Liganden am Übergangsmetallkomplex und dem Kation der Schmelze ausreichend groß ist. Zum Beispiel löst sich $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ auch problemlos in neutralen Schmelzen des Typs $[\text{Kation}]^+[\text{A}]^-$, in denen keine Chloridabstraktion möglich ist [104a, 120]. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß das Kation der Schmelze einen gewissen aromatischen Charakter aufweist.

In Bezug auf die Löslichkeit von organischen Edukten und Produkten gibt es bisher noch keine veröffentlichten systematischen Untersuchungen, jedoch lassen sich einige allgemeine Aussagen über das Löslichkeitsverhalten ionischer Flüssigkeiten ableiten. So lassen sich in ionischen Flüssigkeiten mit Imidazoliumkationen kurzkettige Olefine gut lösen [99, 111].

Die gerade im Hinblick auf die Hydroformylierung wichtige Frage nach der Löslichkeit des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids bleibt ebenfalls offen, jedoch gibt es Hinweise, daß der Wasserstoff auch bei niedrigen Drücken in den meisten ionischen Flüssigkeiten ausreichend löslich ist [99, 111], wo hingegen das Kohlenmonoxid in Chloroaluminat-schmelzen mit Imidazoliumkation nur unter höheren Drücken (> 10 bar) geringfügig löslich ist [120].

2.2.4 Verwendung ionischer Flüssigkeiten unter verfahrenstechnischen Aspekten

2.2.4.1 Immobilisierung homogener Katalysatoren in der Zwei-Phasen-Katalyse

Trotz vieler Vorteile homogenkatalytischer Verfahren gegenüber heterogenen werden nur etwa 15% der katalytischen Reaktionen in der industriellen Chemie homogen durchgeführt [121]. Der Hauptgrund dafür liegt meistens in der unbefriedigend gelösten Abtrennung des Katalysators von den Produkten: Destillative Verfahren erfordern einen hohen energetischen Aufwand und stellen eine erhebliche thermische Belastung für den Katalysator dar. Extraktions- und Fällungsverfahren sind apparativ aufwendig und führen in der Regel zu unzureichenden Ergebnissen.

Neben den Versuchen, Katalysatoren auf Träger zu fixieren oder durch Membranen zurückzuhalten bieten Mehrphasensysteme die Möglichkeit, die Vorteile der homogenen Katalyse, in der Regel höhere Selektivitäten, die gezielte Steuerung durch Liganden und die freie Zugänglichkeit aller aktiven Zentren, zu nutzen und den Katalysator schonend von der Produktphase zu trennen.

Bei der Heterogenisierung von Katalysatoren in Mehrphasensystemen nutzt man die unvollständige Mischbarkeit der Katalysatorphase mit den gebildeten Produkten zur Katalysatorabtrennung. Die eigentliche katalytische Reaktion findet in der Katalysatorphase oder an der Phasengrenzfläche statt.

Im Unterschied zu anderen Heterogenisierungsverfahren können durch die Arbeitsweise in Mehrphasensystemen zusätzlich neue Selektivitätsfelder erschlossen werden, die sogar über die Möglichkeiten des homogenen Systems hinausgehen. Durch gezielte Extraktion in die zweite, unpolare Phase können Reaktionsintermediate, die beim homogenen Verfahren unweigerlich Konsekutivreaktionen erleiden würden, wirkungsvoll abgefangen werden. Ein schönes Beispiel dafür liefert die von Drießen-Hölscher, Keim und Prinz durchgeführte Telomerisation von Butadien und Ammoniak, wo es gelingt, durch zweiphasige Reaktionsführung die technisch begehrten primären Amine darzustellen, während bei der homogenen Reaktion überwiegend sekundäre und tertiäre Amine erhalten werden [122].

Die erste technische Anwendung fand das Prinzip der Zwei-Phasen-Katalyse 1968 im *Shell higher olefins process* (SHOP) mit Butandiol [123], es folgten 1987 das *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren* zur Hydroformylierung von Propen [2, 3] und seit 1995 auch mit Buten [79] in Wasser (siehe Kapitel 2.1.3.2) und in jüngster Zeit das *Kuraray-Verfahren* zur

Telomerisation von Butadien mit Wasser [124] sowie einige Reaktionen im Bereich der Feinchemikaliensynthese [125, 126].

Neben den bereits genannten Möglichkeiten Wasser und Butandiol als Katalysatorphase einzusetzen, bilden ionische Flüssigkeiten mit zahlreichen organischen Substraten zwei Phasen und lassen daher einen Einsatz als Katalysatorphase aussichtsreich erscheinen. So beschreiben Hilgers, Keim und Wasserscheid bei der Oligomerisierung von Ethen mit kationischen Nickelkomplexen einen Einfluß der ionischen Flüssigkeit auf die Produktzusammensetzung [127]. Die Löslichkeit der Oligomerisierungsprodukte in der ionischen Katalysatorphase kann durch die ionische Flüssigkeit vorgegeben werden und somit der Grad der Oligomerisierung beeinflußt werden.

Weitere Beispiele bisher in der Literatur genannten Katalysen in ionischen Flüssigkeiten werden in den Review-Artikel von Wasserscheid, Keim [5] und Welton [6] übersichtlich dargestellt. Genannt seien hier nur Hydrierungs-, Oligo- und Polymerisierungsreaktionen.

Mit der Ankündigung der Kommerzialisierung der zweiphasigen, nickelkatalysierten Dimerisierung von Propen in Chloroaluminat-Schmelzen [128] unter dem Namen „Difasol-Prozeß“ vom Institut Français du Pétrole (IFP) ist die erste industrielle Anwendung ionischer Flüssigkeiten in Aussicht gestellt worden [129].

2.2.4.2 Immobilisierung homogener Katalysatoren durch destillative Produktabtrennung

Wie bereits in Kapitel 2.2.3.2 beschrieben besitzen ionische Flüssigkeiten keinen meßbaren Dampfdruck. Dies ist aus verfahrenstechnischer Sicht ein großer Vorteil, da auf diese Weise die destillative Trennung eines Reaktionsgemisches als effektive Methode zur Produktabtrennung möglich ist. Außerdem entfallen die bekannten Probleme bezüglich der Azeotropbildung zwischen Lösungsmittel und Produkten.

J.F. Knifton beschreibt 1987 in seiner Arbeit zur rutheniumkatalysierten Hydroformylierung von internen und endständigen Alkenen in geschmolzenen Tetrabutylphosphonium-bromid die destillative Abtrennung des Produktgemisches von der geschmolzenen ionischen Katalysatorphase. Diese bleibt bei der fraktionierten Destillation als Rückstand zurück und kann ohne Verlust der katalytischen Aktivität wiederverwendet werden [130].

Mit den gleichen Schmelzen führte Kaufmann et al. die palladiumkatalysierte Heck-Reaktion von Brombenzol mit Acrylsäurebutylester zu *trans*-Zimtsäurebutylester in hohen Ausbeuten durch [131]. Die Reaktionsprodukte konnten durch Destillation aus der nicht-flüchtigen ionischen Flüssigkeit isoliert werden.

2.3 Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten

In den letzten Jahren gewann die Zwei-Phasen-Katalyse mit ionischen Flüssigkeiten immer mehr an Bedeutung. In allen bekannten Beispielen bildet die ionische Flüssigkeit die Phase, in der der Katalysator gelöst vorliegt.

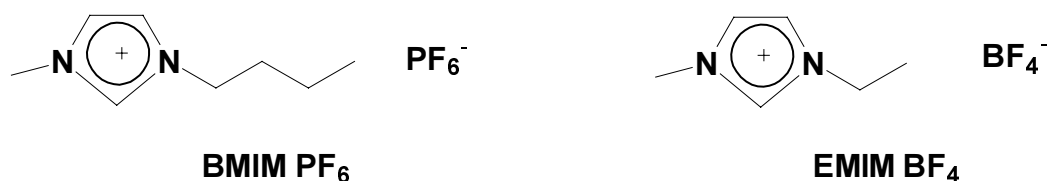
Die ersten Arbeiten zur Hydroformylierung in bei niedrigen Temperaturen flüssigen Salzschnmelzen erschienen 1972 von G. W. Parshall [132]. Die darin beschriebene zweiphasige mit Hydroformylierung von Ethylen wurde in einer Tetraethylammoniumtrichlorostannat Schmelze durchgeführt, deren Schmelzpunkt mit 78 °C angegeben wird. Die Katalyse verläuft unter sehr drastischen Bedingungen: 90 °C Reaktionstemperatur mit Wasserstoff, Ethylen und Kohlenmonoxid im Verhältnis 1:2:10 unter 400 atm Druck.

Leider wird in der Veröffentlichung nicht auf die katalytische Aktivität des Systems eingegangen. Es wird lediglich darauf verwiesen, daß der Platin(II)chlorid Katalysator in der Trichlorostannat Schmelze die gleichen Aktivitäten zeige, wie der mit Zinn(II)chlorid preformierte Komplex, so daß in beiden Systemen die gleiche aktive Katalysatorspecies vorliege.

Die ruthenium- und cobaltkatalysierte Hydroformylierung von internen und endständigen Alkenen in geschmolzenen Tetra-*n*-butylphosphonium-bromid wurde von Knifton untersucht [130, 133]. Darin beschreibt er die Stabilisierung des aktiven Rutheniumcarbonylkompleses durch das ionische Medium. Diese macht sich in einer Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators bei niedrigen Synthesegasdrücken und höheren Temperaturen bemerkbar.

Eine Variante der Zwei-Phasen-Katalyse unter Anwendung niedrig schmelzender Salze als Katalysatorphase zeigt eine neuere Veröffentlichung auf [109]. Hier werden Phosphoniumtosylat Schmelzen als Lösungsmittel für phosphanmodifizierte und unmodifizierte Rhodium Katalysatoren in der Hydroformylierung angewandt. Diese Salze sind bei Reaktionstemperaturen von ca. 100 °C flüssig und erstarren bei Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Produktabtrennung erfolgt dann durch eine flüssig/fest Phasentrennung, wobei die organischen Produkte die flüssige Phase bilden. Der Katalysator verbleibt während der Produktabtrennung in der kristallinen Struktur der erstarrten Salzschnmelze. Dieses Katalysatorsystem konnte mehrmals mit reproduzierbaren Ergebnissen wiederverwendet werden. Ein Leaching des Rhodium-Katalysators in die organische Phase konnte nicht beobachtet werden.

Die Anwendung von Raumtemperatur-flüssigen ionischen Flüssigkeiten in der Zwei-Phasen-Hydroformylierung beschreiben Chauvin et al. in der 1995 erschienenen Publikation [4] und dem 1997 veröffentlichten Patent [134]. Bei diesen Arbeiten zur rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Penten kommen erstmals die in Schema 18 dargestellten, bei Raumtemperatur flüssigen Schmelzen auf Basis des Imidazolium-Hexafluorophosphat (PF_6^-) sowie Imidazolium-tetrafluoroborat (BF_4^-) in der Hydroformylierung zum Einsatz.



Schema 18: Neutrale ionische Flüssigkeiten als Hydroformylierungsmedium.

Als Katalysatorsystem verwendeten die Autoren den Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ mit Triphenylphosphan (PPh_3) als Ligand. Tabelle 8 zeigt den Vergleich zwischen den Reaktionen in Toluol als Lösungsmittel und in den ionischen Flüssigkeiten. Danach veränderte sich die katalytische Aktivität beim Übergang von Toluol zu der ionischen Flüssigkeit kaum, auch bei der Selektivität zum endständigen Hexanal sind kaum Unterschiede zu beobachten.

Tabelle 8: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Penten [4].

Lösungsmittel	Ligand	Rh/P	Ausbeute [%]	<i>n:iso</i>	TOF [h^{-1}]
Toluol	PPh_3	0.106	95	2	297
BMIM PF_6	PPh_3	0.106	99	3	333
EMIM BF_4	tppts	0.33	33	2.8	103

Reaktionszeit: 2 h, Temperatur: 80 °C, p (CO/H_2): 20 bar

Außerdem ermöglichte die zweiphasige Reaktionsführung eine einfache Produktabtrennung. Als Problem erwies sich jedoch die Verwendung des Rhodiumkatalysators mit dem neutralen Triphenylphosphan Liganden, da dieser nach der Reaktion in die organische Produktphase diffundiert (Katalysator-Leaching). Das Leaching konnte durch Verwendung des tri-sulfonylierten Natriumsalzes des Triphenylphosphans (tppts) unterbunden werden, was allerdings einen Rückgang der Aktivität um den Faktor 3 zur Folge hat.

Aufbauend auf diese, bisher einzige Arbeit zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Frage nachgegangen, ob ionische Flüssigkeiten geeignete Alternativlösungsmittel für technisch interessante Hydroformylierungsreaktionen darstellen können.

Bei der Hydroformylierung in organischen Lösungsmittel ermöglicht der Einsatz isomerisierungsaktiver, sterisch anspruchsvoller Liganden, Regioselektivitäten zum endständigen Aldehyden zu erzielen. Daher sollte die Verwendung dieser Liganden in ionischen Flüssigkeiten bearbeitet werden. Dabei wird der Frage nachgegangen, ob auch in ionischen Flüssigkeiten die Regioselektivität durch Liganden gesteuert werden kann.

Des weiteren ist die Entwicklung geeigneter Katalysator/Ligand Systeme zur Unterbindung des Katalysator-Leachings in der Zwei-Phasen-Hydroformylierung erforderlich. Dieses Problem wird in den bisherigen Arbeiten durch die Anwendung eines anionischen Liganden auf Kosten der katalytischen Aktivität nur unbefriedigend gelöst. Daher sollten Katalysator/Ligand Systeme entwickelt werden, die das Ausbluten des Katalysators verhindern und hohe Aktivitäten und Regioselektivitäten liefern.

Neben ihrer Fähigkeit zur Bildung zweiphasiger Reaktionsgemische mit organischen Produkten besitzen ionische Flüssigkeiten noch eine weitere interessante Eigenschaft: Sie besitzen praktisch keinen Dampfdruck. In den Arbeiten von Knifton [130] und Kaufmann [131] wird erwähnt, daß die organischen Produkte aus der ionischen Phase destillativ abgetrennt werden können, allerdings existieren keine Angaben über den Einfluß der ionischen Flüssigkeiten auf die Lebensdauer des darin gelösten Katalysatorkomplex.

Der Begriff *ionische Flüssigkeit* wird oft mit dem Ausdruck *Designer Solvents* in Verbindung gebracht. Diese Konzept beinhaltet, daß das Reaktionsmedium auf ein jeweiliges Problem abgestimmt werden kann. So wäre es zum Beispiel im Falle einer mehrphasigen Reaktionsführung denkbar, das Reaktionsmedium so abzustimmen, daß es eine ausreichende Löslichkeit der Reaktionspartner gewährleistet, ohne jedoch den zweiphasigen Charakter zu verlieren. Gerade die Verwendung langkettiger Olefine ($> C_5$) in der wässrigen Zwei-Phasen-Hydroformylierung ist auf Grund deren begrenzter Löslichkeit ein technisch noch nicht gelöstes Problem. Mit quantitativen Erkenntnissen über das Löslichkeitsverhalten der organischen Substanzen, aber auch der Gase, in ionischen Flüssigkeiten ist deren Einsatz als Katalysatorphase in der Zwei-Phasen-Hydroformylierung von langkettigen Olefinen denkbar.

3 Versuchsergebnisse und Diskussion

Im allgemeinen Teil dieser Arbeit wurden die wichtigsten Aspekte der Hydroformylierung vorgestellt und die Ergebnisse der wenigen offen zugänglichen Arbeiten zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten beschrieben. Dabei hat sich gezeigt, daß sowohl in Bezug auf die Natur und die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten selbst, als auch in Bezug auf deren Anwendung als Reaktionsmedium für die Hydroformylierung noch zahlreiche Fragen unbeantwortet sind.

Die Darstellung und Diskussion der eigenen Ergebnisse erfolgt in vier Abschnitten:

Im ersten Teil werden die ausgewählten Modellreaktionen und die daraus resultierenden Auswahlkriterien für die Katalysatoren und die ionischen Flüssigkeiten vorgestellt.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten. Ziel ist es hier, die Kenntnis über die materialkundlichen Eigenschaften dieser Stoffe zu erweitern, um ihr Potential für einen Einsatz in der Hydroformylierung besser abschätzen zu können.

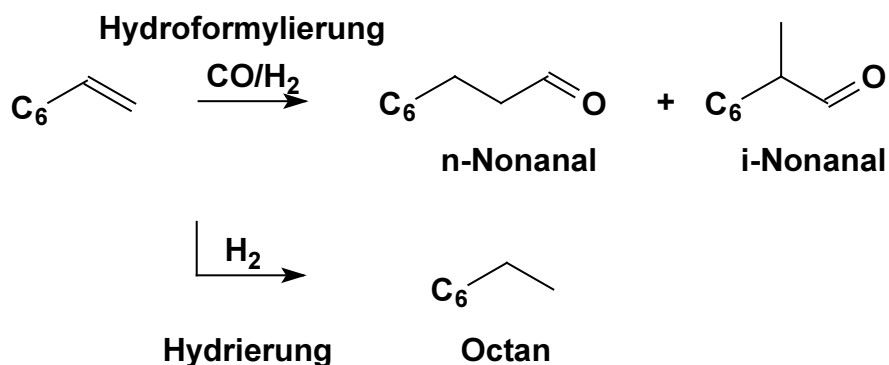
Im dritten Teil werden die Ergebnisse der Hydroformylierungsreaktionen präsentiert. Als Testreaktionen wurde die einphasige Hydroformylierung eines innerständigen, funktionalisierten Olefins (3-Pentensäuremethylester) und die zweiphasige Hydroformylierung eines längerkettigen α -Olefins (1-Octen) in den ausgewählten ionischen Flüssigkeiten untersucht.

Abschließend werden im vierten Teil analytische Methoden vorgestellt, die Hinweise auf die Natur des in der ionischen Flüssigkeit aktiven Übergangsmetallkomplexes geben können

3.1 Auswahl der Modellreaktion und der katalytischen Reaktionsmedien

3.1.1 Auswahl der Modellreaktionen und der Katalysatorsysteme

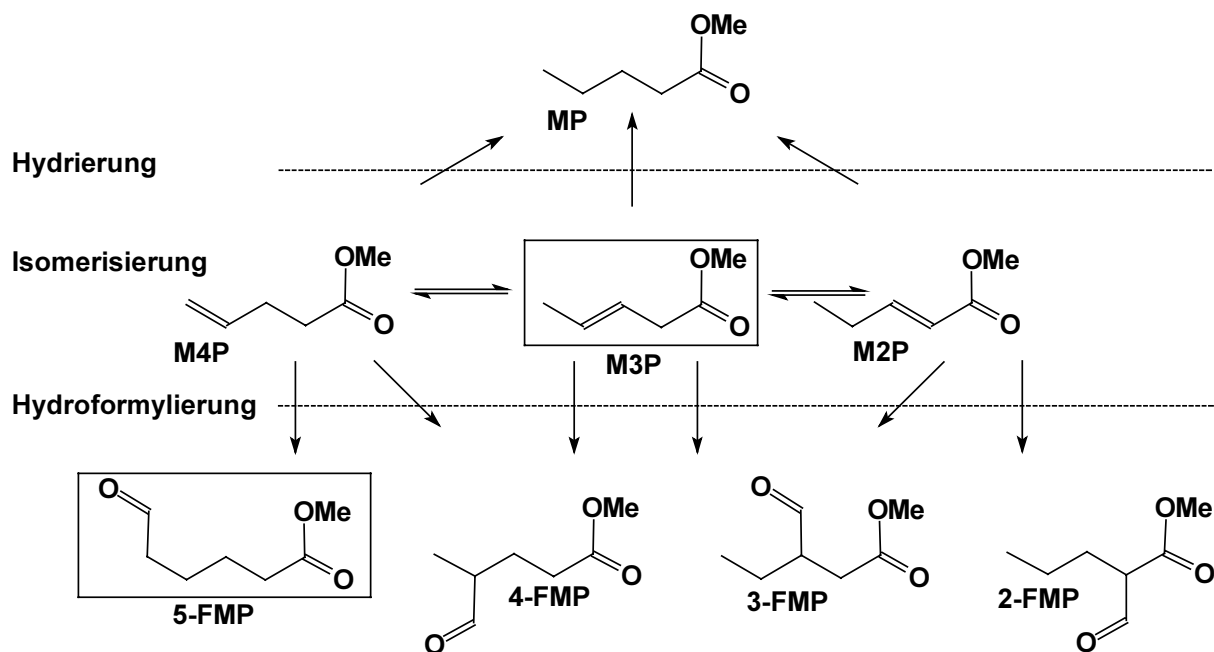
Die Auswahl der Modellreaktionen orientiert sich an technisch interessanten Reaktionen. Zum einen handelt es sich dabei um die Hydroformylierung des 1-Octens, eines langkettigen, nicht-funktionalisierten α -Olefins, dessen Produkte u.a. Anwendungen als Weichmachervorstufen finden.



Schema 19: Reaktionsprodukte der Hydroformylierung von 1-Octen.

Zum anderen handelt es sich um die Hydroformylierung eines funktionalisierten Olefins mit innerständiger Doppelbindung, des 3-Pentensäuremethylesters, dessen lineares Hydroformylierungsprodukt ein Zwischenprodukt der Nylon 6-, Nylon 6,6- und Polyester-Herstellung ist (siehe Schema 11, Kapitel 2.1.4).

Das komplexe Produktspektrum der Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters in Schema 20 zeigt, welche hohe Anforderungen an das Katalysatorsystem gestellt werden. So muß dem Hydroformylierungsschritt vorgelagert die Isomerisierung der Doppelbindung in die 4-Position erfolgen. Danach muß die *n*-Position selektiv zum 5-Formylpentansäuremethylester hydroformyliert werden.



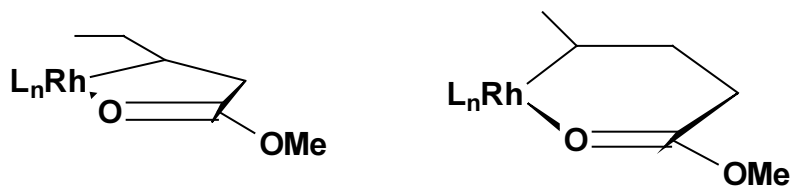
Schema 20: Produktschema der Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester (ohne *cis/trans*-Isomere).

Mit den üblichen isomerisierungsfrei arbeitenden Katalysatoren können lediglich die 3- und 4-Formylprodukte (3- und 4-FMP) erhalten werden. Werden isomerisierende Katalysatoren eingesetzt, erhält man neben dem M3P auch noch die beiden anderen Isomere M4P und M2P. Durch Hydroformylierung dieses Isomerengemisches sind alle vier Aldehyde zugänglich. Durch die Nähe der Esterfunktion wird jedoch der 2-FMP nur in sehr wenigen Fällen gebildet. Andererseits liegt das interne Olefin M2P durch sein konjugiertes Doppelbindungssystem in einer thermodynamischen Senke.

Eine der wichtigsten Nebenreaktionen ist die Hydrierung der Olefine. Ursache der Hydrierung ist die Konkurrenz zwischen der Koordination von Kohlenmonoxid und Wasserstoff am Alkylkomplex. Das Arbeiten unter isomerisierenden Hydroformylierungsbedingungen steigert aufgrund des verstärkten Auftretens von Alkylspecies die Hydrieraktivität des Systems.

Für jedes der hydroformylierungsaktiven Metalle gibt es Systeme, die isomerisierende Eigenschaften besitzen. So sind verschiedene Rhodiumkomplexe bekannt, die mit Phosphitliganden unter Hydroformylierungsbedingungen einen isomerisierenden Charakter besitzen. Vorteilhaft sind bei diesen Katalysatoren die milden Reaktionsbedingungen und eine recht gute Produktselektivität. Rhodiumsysteme sind für die oben beschriebenen Reaktionen mehr oder weniger erfolgreich von mehreren Firmen untersucht worden. Ein Nachteil des

Rhodiums ist die Anzahl von Koordinationsstellen, über die das Metall verfügt. So ist in früheren Arbeiten festgestellt worden [135, 136, 137], daß 3-Pentensäuremethylester und andere funktionalisierte Olefine während der Katalyse mit der funktionellen Gruppe unter Ausbildung eines 5- bzw. 6-gliedrigen Übergangszustandes einen starken Einfluß auf Aktivität und Regioselektivität haben können (Schema 21). Andererseits kann durch gezielten Ligandeneinsatz diese Koordination unterdrückt werden.



Schema 21: Steuernder Chelatkomplex des Substrates.

Abgesehen von Rhodium ist auch Platin für diese Reaktionen von Interesse. Viele Veröffentlichungen sind bekannt, in denen Platin unter Hydroformylierungsbedingungen isomerisierende Eigenschaften zeigt, einerseits durch Bildung innenständiger Doppelbindungen, andererseits durch die terminale Hydroformylierung von innenständigen Olefinen. Gerade diese Eigenschaft ist im vorliegenden Fall von Interesse. Die übliche Koordinationszahl der Platinkatalysatoren ist 4, wobei 5 Koordinationsstellen auch besetzt werden können, wenn einer der Liganden SnCl_3^- ist. Durch diesen Umstand sollte eine Funktionalität im Olefin kaum Auswirkung auf die Katalyse haben.

Dieser Hintergrund gepaart mit den Arbeiten von Chauvin und Parshall zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten führten dazu, die Platin- und Rhodium-Katalysatorsysteme in den oben genannten Modellreaktionen in ionischen Flüssigkeiten einzusetzen.

Ein weiterer Unterschied der beiden Modellreaktionen ergibt sich durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der jeweiligen Substrate in ionischen Flüssigkeiten. Während der 3-Pentensäuremethylester in allen hier eingesetzten ionischen Flüssigkeiten vollständig löslich ist, ist die Löslichkeit des 1-Octens von der chemischen Natur der ionischen Flüssigkeit abhängig. Dies erlaubt die Untersuchung der Hydroformylierung im Ein- und Zwei-Phasen-System unter Nutzung ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedium.

Die Auswahl der Modellreaktion und den daraus resultierenden Konsequenzen für die Auswahl der Katalysatorsysteme und Reaktionsführungen faßt die Tabelle 9 zusammen.

Tabelle 9: Modellreaktion, Katalysatoraushwahl und Reaktionsführung.

	1-Octen	3-Pentensäuremethylester
Charakteristik	nicht-funktionalisiert	funktionalisiert
Position Doppelbindung	endständig	innenständig
Katalysator-Systeme	Pt / Sn	Pt / Sn
	Rh + Ligand	Rh + Ligand
Reaktionsführung	zweiphasig	einphasig

3.1.2 Auswahl der ionischen Flüssigkeiten für die Hydroformylierung

Die Auswahl der ionischen Flüssigkeiten erfolgt im Hinblick auf die Natur des verwendeten Katalysators (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Allgemeine Anforderungen an ionische Flüssigkeiten.

Kriterium	Erforderliche Eigenschaft
Schmelzpunkt	maximal Reaktionstemperatur
Reaktivität mit Edukt / Produkte	inert
Löslichkeit Katalysator	hoch
Preis	niedrig
Löslichkeit Edukt	Mindestmaß erforderlich
Löslichkeit Produkt	möglichst gering (zweiphasige Reaktion)
Reaktivität mit Katalysator	katalysatorabhängig siehe Tabelle 11

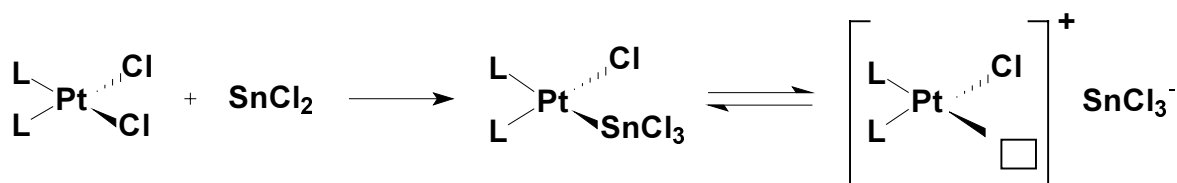
Neben der Notwendigkeit, daß die ionische Flüssigkeit bei Reaktionstemperatur flüssig ist, muß sie sich inert gegenüber den Edukten und Produkten verhalten. Die vollständige Löslichkeit des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit ist für homogene Katalysen ebenfalls essentiell. Da die ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel in größeren Mengen eingesetzt werden, darf auch deren Preis nicht zu hoch sein. Die Löslichkeit des Edukts muß zu einem Mindestmaß gegeben sein, damit die Reaktion stattfinden kann. Die Löslichkeit der Produkte sollte möglichst niedrig sein, wenn die Reaktion zweiphasig durchgeführt werden soll.

Die Reaktivität der ionischen Flüssigkeit gegenüber dem Katalysator muß für jeden Einzelfall gesondert betrachtet werden. Hier muß zwischen den einzelnen Katalysatorsystemen unterschieden werden (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Katalysatorspezifische Anforderungen an die eingesetzte ionische Flüssigkeit.

Kriterium	Rh-Katalysator	Pt-Katalysator
Lewis-Acidität	neutral	schwach acide
Koordinationseigenschaft	schwach koordinierend	schwach koordinierend
Schmelzentyp	$[\text{Kation}]^+[\text{A}]^-$	$[\text{Kation}]^+[\text{MX}_{y+1}]^-$
Funktion der ionischen Flüssigkeit	Lösungsmittel	Lösungsmittel und Cokatalysator

So müssen die ionischen Flüssigkeiten beim Einsatz des Platin-Katalysators eine schwache Lewis-Acidität aufweisen, um den eingesetzten Katalysatorkomplex, wie in Schema 22 dargestellt, durch Abstrahierung des Chlorids zu aktivieren. Eine zu schwache Lewis-Acidität der ionischen Flüssigkeit würde zur Aktivierung nicht ausreichen, eine zu starke Lewis-acidität würde zu einer Reaktion der ionischen Flüssigkeit mit den Edukten und Produkten führen. Durch diese Anforderungen ist die Auswahl der ionischen Flüssigkeiten im Falle des Platinkatalysators auf schwach saure, nicht zu oxophile Systeme begrenzt.

**Schema 22:** SnCl₂ als Aktivator des Platin Katalysators.

Die bisher in der Literatur durchgeführten Hydroformylierungen wurden im Falle der platinkatalysierten Hydroformylierung in Tetraethylammonium-trichlorostannat Schmelzen durchgeführt, deren Schmelzpunkt mit 78 °C angegeben wird [133]. Die Chlorostannat-Schmelzen werden in dieser Arbeit ebenfalls zur platinkatalysierten Hydroformylierung eingesetzt. Allerdings kommen in Anlehnung an die elektrochemischen Arbeiten von Ling et al. [107 b] Imidazolium- und Pyridiniumchlorostannat Schmelzen zum Einsatz.

Beim Einsatz des Rhodium-Katalysators müssen sich die ionischen Flüssigkeiten Lewis-neutral verhalten und dürfen nur schwach koordinierend sein. Ein zu stark koordinierendes Lösungsmittel würde freie Koordinationsstellen blockieren und die Katalysatoraktivität herabsetzen.

Von Chauvin et al. [4] werden neutrale ionische Flüssigkeiten auf Basis der Imidazolium PF_6^- und BF_4^- Verbindungen eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden neue, bisher in der Literatur unbekannte neutrale ionische Flüssigkeiten synthetisiert und in die katalytische Reaktion getestet.

Die Tabelle 12 zeigt die in dieser Arbeit getesteten Typen der ionischen Flüssigkeiten im Überblick.

Tabelle 12: In dieser Arbeit eingesetzte Typen ionischer Flüssigkeiten.

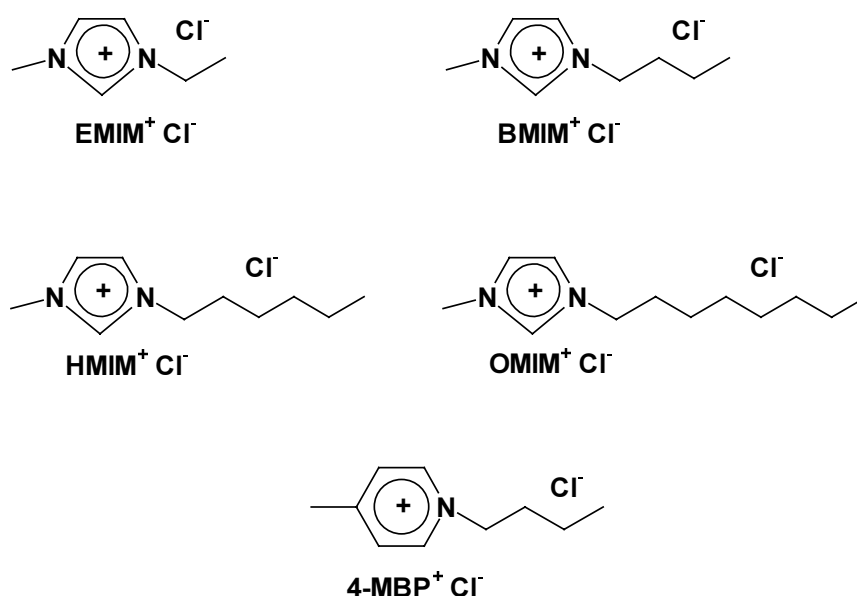
Rh-Katalysator	Pt-Katalysator
PF_6^-	PF_6^- mit SnCl_2 (Sn/Pt= 5 bis 10)
BF_4^-	SnCl_3^-
PhSO_3^-	
PhPO_2H^-	
PhCO_2^-	

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man bei der Anion-Auswahl der neutralen ionischen Flüssigkeiten zur rhodiumkatalysierten Hydroformylierung wesentlich flexibler ist als bei der platinkatalysierten Hydroformylierung (siehe Tabelle 12).

3.2 Synthese und Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten als Hydroformylierungsmedium

3.2.1 Darstellung der Chloridsalze

In Schema 23 werden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und eingesetzten Chloridsalze im Überblick vorgestellt. Es handelt sich dabei zum einen um substituierte Pyridiniumsalze, zum anderen um Imidazoliumsalze mit verschiedenen langen Alkylketten. Letztere werden hergestellt, um den Einfluß der Alkylgruppen auf das Löslichkeitsverhalten von Olefinen in den ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen.



Schema 23: Im Rahmen dieser Arbeit bearbeitete Chloridsalze.

Die in Schema 23 verwendeten Abkürzungen lassen sich folgendermaßen erklären: Bei den Imidazolium Kationen steht der erste Buchstabe *E* für *E*thyl, *B* für *B*utyl, *H* für *H*exyl und *O* für *O*ctyl. Das *MIM* bedeutet dann *M*ethyl*i*midazolium. 4-MBP steht für *4-M*ethyl-*N*-*b*utylpyridinium.

3.2.2 Darstellung der Lewis-aciden Schmelzen vom Typ $[\text{Kation}]^+ [\text{MX}_{y+1}]^-$

Die Lewis-sauren ionischen Flüssigkeiten bilden sich durch Reaktion der Lewis-Säure MX mit dem Chloridsalz des organischen Kations. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Lewis-aciden ionischen Flüssigkeiten handelt es sich ausschließlich um Chlorostannat-Schmelzen.

Die Synthese dieser Schmelzen verläuft über die portionsweise Zugabe von Zinn(II)-chlorid zum Chloridsalz des organischen Kations im gewünschten Verhältnis. Tabelle 13 sind die hergestellten Chlorostannat-Schmelzen mit ihren Schmelzpunkten, sofern diese über Raumtemperatur liegen, aufgeführt.

Tabelle 13: Schmelzpunkte der hergestellten Chlorostannat-Schmelzen.

Verbindung	Stoffmengenanteil x (SnCl_2)	Schmelzpunkt	Literatur
$\text{Et}_4\text{N SnCl}_3$	Keine Angabe	78 °C	[133]
$\text{HNMe}_3 \text{SnCl}_3$	0.55	198 °C	
4-MBP SnCl_3	0.51 – 0.6	flüssig bei RT	[107b]
BMIM SnCl_3	0.51 – 0.6	flüssig bei RT	[107b]

Unter Verwendung von 4-MBP^+ und BMIM^+ gelingt es bei Raumtemperatur flüssige, Lewis-saure Chlorostannat-Schmelzen herzustellen. Beim einfachen Mischen der beiden Salze SnCl_2 mit 4-MBP Cl bzw. BMIM Cl entsteht sofort eine flüssige Verbindung, die in der Literatur bisher noch nicht als Reaktionsmedium zur homogenen Katalyse zum Einsatz kam und von Ling et al. lediglich für elektrochemische Untersuchungen eingesetzt wurde [107 b].

Anders verhält sich das Trimethylammonium-hydrochlorid (HTMA), welches im Rahmen des Brite-EuRAM Projektes von Akzo Nobel Central Research N.V., Deventer zur Verfügung gestellt wurde. Hier erhöht sich der Schmelzpunkt der Chlorostannat-Verbindung deutlich im Vergleich zur Chlorostannat Verbindung mit Tetraethylammonium-Ion.

Voraussetzung für die Herstellung Raumtemperatur-flüssiger Verbindungen ist die Existenz von Ionen mit einer hohen Ladungsverteilung und einer großen Raumbeanspruchung. Diese ist bei den beiden aromatischen Systemen Imidazolium- und Pyridinium gegeben, da sich die positive Ladung über den gesamten Ring verteilen kann. Dagegen sind die beiden Ammonium Ionen wesentlich kleiner und die Ladungsdichte am Stickstoff wesentlich höher.

3.2.3 Darstellung der neutralen Schmelzen

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Lewis-sauren ionischen Flüssigkeiten stellen neutralen Schmelzen einfache binäre Mischungen dar. Schmelzen dieses Typs zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich als inerte Lösungsmittel verhalten, wenn das Anion schwach koordinierende Eigenschaften besitzt. Im Vergleich zu den beschriebenen Lewis-aciden Schmelzen sind sie insbesondere aufgrund ihrer Wasser- und Luftstabilität interessant.

Die Herstellung der neutralen ionischen Flüssigkeiten verläuft über zwei Routen: Zum einen kann die ionische Flüssigkeit direkt über die Quaternisierung des Amins erhalten werden, zum anderen kann nach der Quaternisierung das Anion ausgetauscht werden.

3.2.3.1 Synthese durch Quaternisierung des Amins

Die Quaternisierung des Amins wird mit in der organischen Chemie üblichen Alkylierungsreagenzien durchgeführt. Dabei kamen bisher Alkylhalogenide zum Einsatz, die in der Regel in hohen Ausbeuten Imidazole oder Pyridine zu den entsprechenden Halogenidsalzen umsetzten. Dabei ergeben sich, vor allem bei den mit langkettigen Alkylgruppen substituierten Imidazoliumhalogenidverbindungen, bereits Schmelzpunkte, die unterhalb der Raumtemperatur liegen (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Schmelzpunkte der Pyridinium- und Imidazoliumchloride.

Verbindung	Schmelzpunkt
4-MBP Cl	154 °C
EMIM Cl	87 °C
BMIM Cl	65 °C
HMIM Cl	flüssig bei RT
OMIM Cl	flüssig bei RT

Ein Vergleich der verschiedenen Kationen zeigt, daß mit der größer werdender Ladungsverteilung und höherer Asymmetrie die Schmelzpunkte sinken.

Ein weiteres Alkylierungsmittel sind p-Toluolsulfonsäurealkylester. Mit dem p-Toluolsulfonsäuremethylester wurden die in Tabelle 15 aufgeführten Verbindungen durch Alkylierung der entsprechenden tertiären Aminen in hohen Ausbeuten (> 95 %) hergestellt.

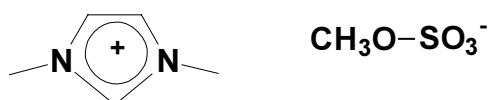
Die Umsetzung erfolgt mit einem 1.1-fachen Überschuß des Alkylierungsmittel bei Raumtemperatur. Der überschüssige p-Toluolsulfonsäuremethylester wird nach der Reaktion im Vakuum entfernt.

Tabelle 15: Schmelzpunkte der hergestellten Tosylat-Salzen.

Verbindung	Schmelzpunkt
CH ₃ N ^{Et} ₃ TOS	74 – 77 °C
CH ₃ N ^{But} ₃ TOS	70 – 74 °C
CH ₃ N ^{Pent} ₃ TOS	70 – 73 °C
CH ₃ N ^{Hex} ₃ TOS	68 – 70 °C
CH ₃ N ^{Oct} ₃ TOS	65 – 68 °C

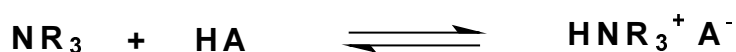
Leider liegen die Schmelzpunkte der Salze über Raumtemperatur, jedoch läßt sich wieder die Tendenz zu niedrigeren Schmelzpunkten bei größer werdenden Kationen erkennen.

Auch mit dem aus der organischen Chemie bekannten Dimethylsulfat, lassen sich Amine nach der oben genannten Methode quaternisieren. Das Schema 24 zeigt das bei Raumtemperatur flüssige N,N'-Dimethylimidazolium-methylsulfat.



Schema 24: N,N'-Dimethylimidazolium-methylsulfat.

Der Aufbau des Kations muß nicht immer zwangsläufig über die Alkylierung des Amins ablaufen, sondern kann auch, nach einer von W. Korth entwickelten Methode (siehe Schema 25), durch Protonierung mit einer Brønsted-Säure erfolgen [138].



Schema 25: Darstellung von ionischen Flüssigkeiten über Protonierung mit einer Brønsted-Säure

Je nach Basizität und Acidität der an der Reaktion beteiligten Komponenten liegen in der Reaktionsmischung im Gleichgewicht das Amin, die Säure und das Salz vor. Daher besitzen diese ionischen Flüssigkeiten unter Umständen einen Brønsted-sauren oder –basischen Charakter. Darin unterscheiden sich diese ionischen Flüssigkeiten von den vorher genannten.

Die Tabelle 16 zeigt die nach dieser Methode hergestellten bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeiten auf Basis des Phenylphosphinat-Anions. Ionische Flüssigkeiten mit diesem Anion wurden bisher in der Literatur nicht beschrieben und stehen somit als neue ionische Flüssigkeiten zur Verfügung.

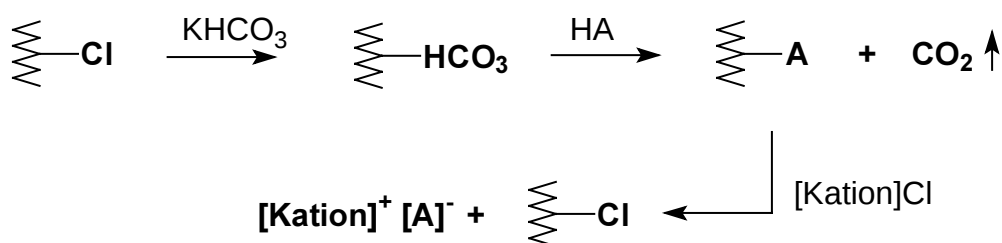
Tabelle 16: Neue ionische Flüssigkeiten mit Phenylphosphinat Anionen.

Verbindung	Schmelzpunkt
HNEt ₃ PhPO ₂ H	flüssig bei RT
HNBut ₃ PhPO ₂ H	flüssig bei RT
HN <i>Pent</i> ₃ PhPO ₂ H	flüssig bei RT
HN <i>Hex</i> ₃ PhPO ₂ H	flüssig bei RT
HN <i>Oct</i> ₃ PhPO ₂ H	flüssig bei RT

3.2.3.2 Synthese aus Salzlösungen durch Anionenaustausch

Nachdem das Kation durch eine Quaternisierungsreaktion aufgebaut ist, besteht nun die Möglichkeit das bereits vorhandene Anion (z. B. ein Chlorid) gegen ein anderes auszutauschen. Dieser Austausch kann zum einen nach der im Allgemeinen Teil beschriebenen Methode der Fällung bzw. Zwei-Phasen Bildung der ionischen Flüssigkeit mit Wasser nach Zugabe einer Brønsted-Säure geschehen.

Als neues Verfahren ist im Rahmen dieser Arbeit der Anionenaustausch mit Ionenaustauscher-Harzen entwickelt worden:



Schema 26: Anionenaustausch über Ionenaustauscher.

Die Konditionierung des Ionenaustauscherharzes mit dem gewünschten Anion $[\text{A}]^-$ geschieht in der in Schema 26 dargestellten Weise: Der in der Chloridform vorliegende Ionenaustauscher wird über eine Säule mit einer KHCO_3 -Lösung in die Hydrogencarbonatform überführt. Nach dem Neutralwaschen wird der so beladene Ionenaustauscher zu einer Lösung der äquivalenten Menge der Brønsted-Säure des gewünschten Anions $[\text{HA}]$ in Wasser gegeben. Das Hydrogencarbonat entweicht in Form von CO_2 und Wasser aus dem Gleichgewicht, wodurch der Ionenaustauscher mit dem gewünschten Anion $[\text{A}]^-$ beladen wird. Der neutral gewaschene Ionenaustauscher wird dann zur Synthese der ionischen Flüssigkeit in die Säule überführt. Anschließend wird das Chloridsalz des organischen Kations in organischer Lösung über das Harz gegeben, wobei der Austausch des Chlorids gegen das gewünschte Anion $[\text{A}]^-$ erfolgt. Nach Entfernen des organischen Lösungsmittels erhält man die ionische Flüssigkeit in chloridfreier Form.

Der Umweg über das Hydrogencarbonat ist deshalb notwendig, da der Austausch des Chlorids einen Überschuss des anderen Anions $[\text{X}]^-$ erfordert. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist es deshalb sinnvoll, das preiswerte und unbedenkliche

Hydrogencarbonat einzusetzen, anstelle direkt die Brønsted-Säure des gewünschten Anions [HA] zu verwenden.

In der Tabelle 17 sind die in dieser Arbeit dargestellten ionischen Flüssigkeiten mit ihrer jeweiligen Darstellungsmethode aufgeführt.

Tabelle 17: Durch Anionenaustausch dargestellte ionische Flüssigkeiten.

Verbindung	Schmelzpunkt	Methode des Anionenaustausches
EMIM PF ₆	58 – 62 °C	Niederschlag in Wasser
BMIM PF ₆	flüssig bei RT	zweiphasig in Wasser
HMIM PF ₆	flüssig bei RT	zweiphasig in Wasser
OMIM PF ₆	flüssig bei RT	zweiphasig in Wasser
Et ₄ N PhSO ₃	95 °C	Ionenaustauscher
EMIM PhSO ₃	47 °C	Ionenaustauscher
CH ₃ NOct ₃ PhSO ₃	flüssig bei RT	Ionenaustauscher
EMIM PhCO ₂	flüssig bei RT	Ionenaustauscher

Die PF₆-Schmelzen lassen sich aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit aus Wasser herstellen. Die Benzoat- und Phenylsulfonat-Schmelzen sind wasserlöslich und werden daher über die Ionenaustauscher Methode synthetisiert.

In dieser Arbeit ist es gelungen, die Sammlung der bisher bekannten ionischen Flüssigkeiten durch die Synthese von Benzolsulfonat-, Phenylphosphinat- und Benzoat-Schmelzen zu erweitern. Diese neuen neutrale ionischen Flüssigkeiten bieten neues Potential für zahlreiche Anwendungen. Der Vorteil dieser neuen ionischen Flüssigkeiten gegenüber den bisher bekannten PF₆⁻ und BF₄⁻-Schmelzen liegt vor allem im günstigen Preis der Benzolsulfonsäure, der Phenylphosphinsäure und der Benzoesäure.

Des weiteren wurde zum erstenmal die Darstellung ionischer Flüssigkeiten mittels Ionenaustauscher-Harzen beschrieben. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der chloridfreien Darstellung wasserlöslicher ionischer Flüssigkeiten. Die chloridfreie Darstellung war bisher nur in extrem trockenem Aceton oder Methylenchlorid durch Ausfällung des Chlorids möglich.

3.2.4 Bestimmung materialkundlicher und physikalischer Daten

Dichte und Viskosität sind verfahrenstechnisch relevante Größen und werden insbesondere dann wichtig, wenn Reaktionen mit ionischen Flüssigkeiten in größerem Maßstab durchgeführt werden sollen.

3.2.4.1 Dichte

Die Abbildung 7 zeigt den proportionalen Anstieg der Dichten von 4-MBP SnCl_3 und BMIM SnCl_3 mit steigenden Stoffmengenanteilen an SnCl_2 . Die Dichte ist sowohl vom Kation als auch von der Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeit abhängig und liegt mit ca. 1.6 g/ml im Vergleich zu organischen Lösungsmittel sehr hoch.

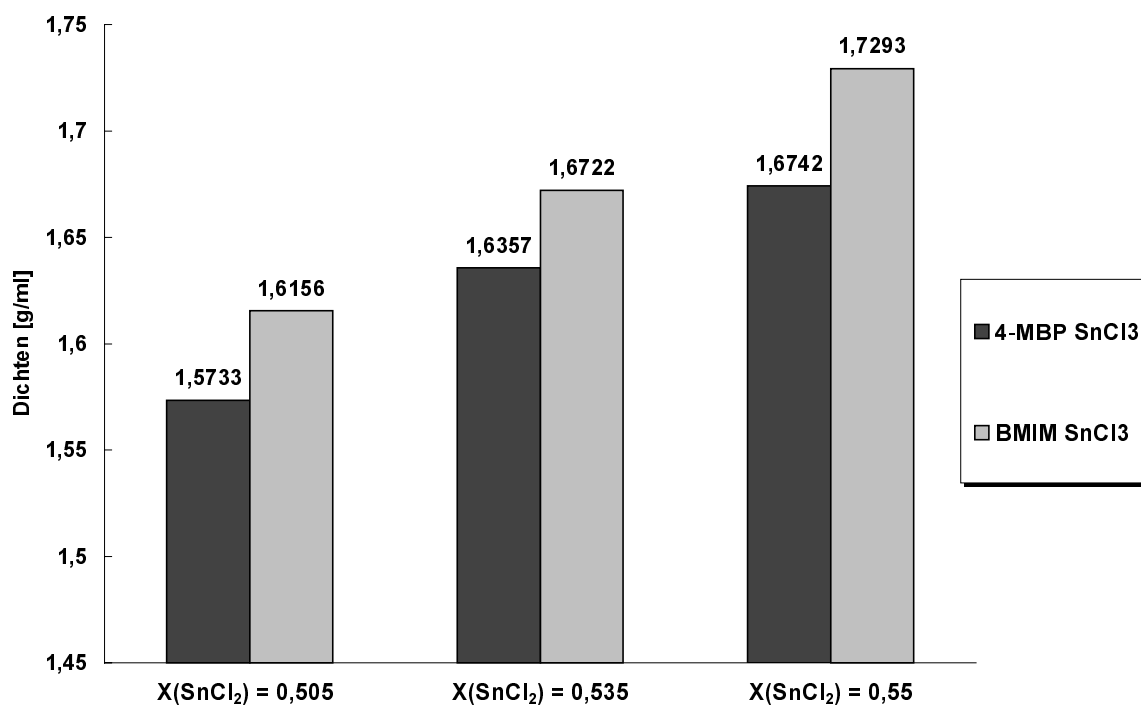


Abbildung 7: Abhängigkeit der Dichte der Chlorostannat Schmelzen von der Zusammensetzung.

Einen Vergleich der Dichten der bekannten BMIM PF₆ und 4-MBP BF₄ Schmelzen mit den BMIM- und 4-MBP SnCl₃ (x (SnCl₂)= 0.5) wird in Abbildung 8 präsentiert. Es ist zu erkennen, daß die Dichten der Chlorostannat Schmelzen deutlich höher liegen als die der PF₆ - bzw. BF₄ – Schmelzen.

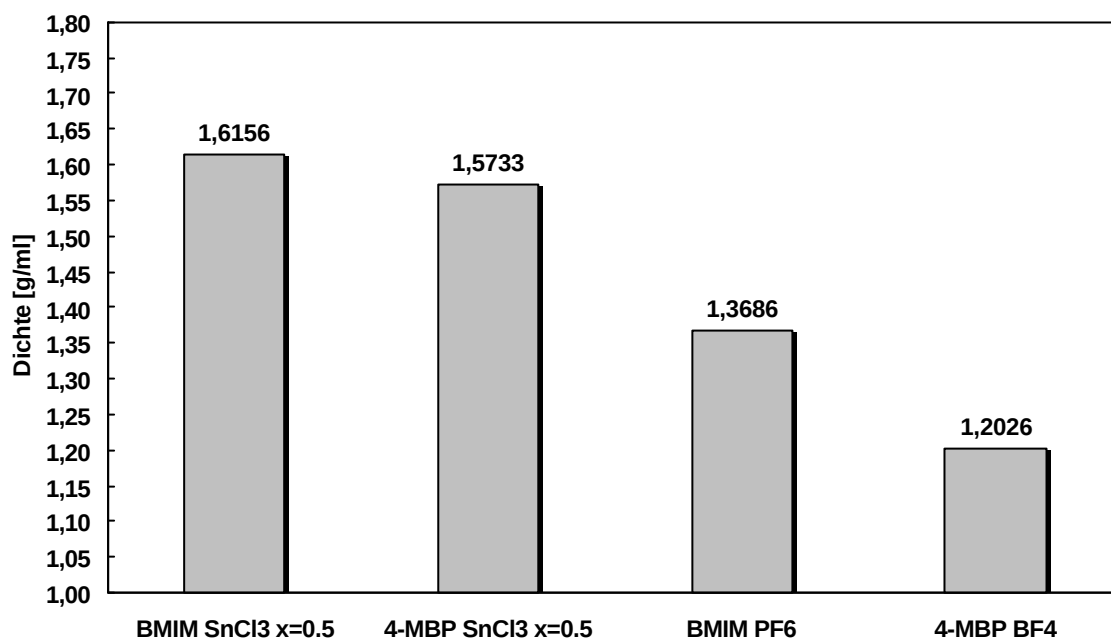


Abbildung 8: Vergleich der Dichten der Chlorostannat-Schmelzen mit gängigen ionischen Flüssigkeiten.

3.2.4.2 Viskosität

Die kinematische Viskosität ν wurde mit Hilfe eines Oswald-Viskosimeters bestimmt. In Abbildung 9 werden die Viskositäten der bekannten BMIM PF₆ und 4-MBP BF₄ Schmelzen mit Chlorostannat-Schmelzen (x (SnCl₂)= 0.5) bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt.

Vergleicht man die beiden Chlorostannat-Schmelzen untereinander erkennt man einen deutlichen Unterschied der kinematischen Viskosität bei niedrigen Temperaturen. In diesem Temperaturbereichen spielt der Einfluß des Kations eine große Rolle. Außerdem ist bei niedrigen Temperaturen der Unterschied zwischen den Viskositäten der verschiedenen Schmelzen groß (ca. 450 cSt), im oberen Temperaturbereich ist er nur noch gering (ca. 5 cSt).

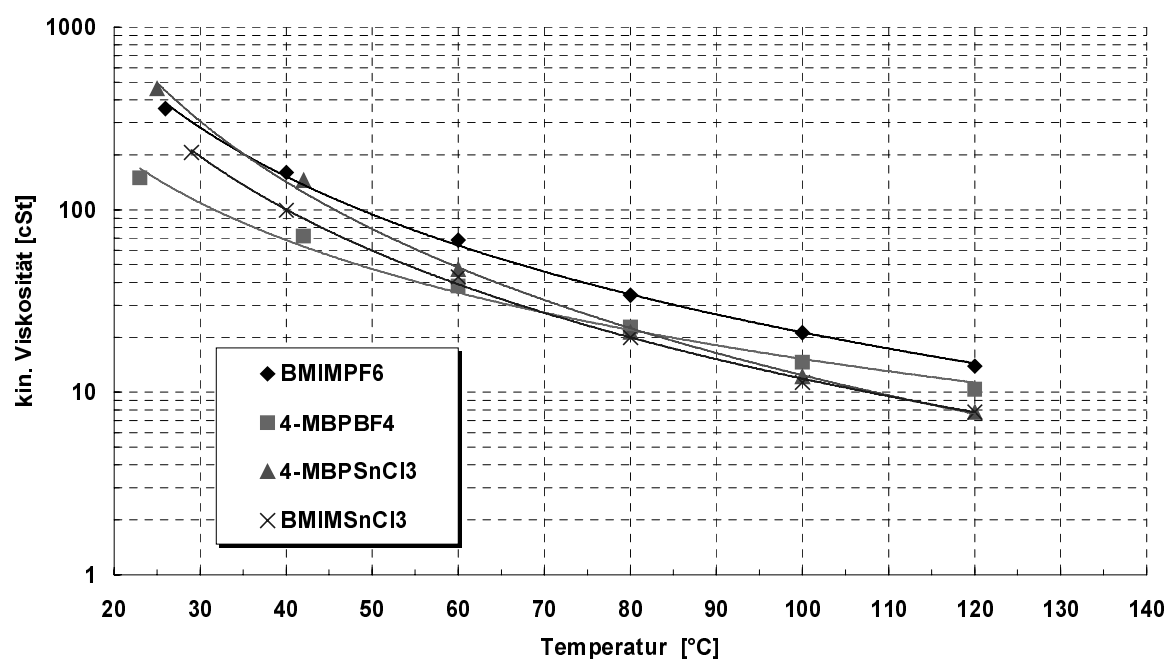


Abbildung 9: Temperaturverhalten der kinematischen Viskosität.

Im Bereich der Raumtemperatur liegen die Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten im Bereich von reinem Glycerin (1180 cSt bei RT), bei Temperaturen über 100 °C erreichen sie Viskositäten von 60 bis 70 %igen Glycerin/Wasser-Lösungen (m/m) bei Raumtemperatur [139].

Allgemein kann man sagen, daß die kinematische Viskosität sehr stark von der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeit kann an eine Potenzfunktion angepaßt werden. Nach der Boltzmann-Theorie haben newtonsche Flüssigkeiten jedoch ein exponentielles Viskosität-Temperatur-Verhalten. Das bedeutet, daß die hier vermessenen ionischen Flüssigkeiten ein nicht-newtonsches Fließverhalten zeigen.

3.2.5 Bestimmung der Löslichkeit der verwendeten Olefinen in ionischen Flüssigkeiten

Eine wesentliche Voraussetzung, um Zweiphasenreaktionen mit ionischen Flüssigkeiten durchführen zu können, ist die genaue Kenntnis ihrer Löslichkeitseigenschaften. Wie im allgemeinen Teil bereits dargelegt, gibt es in der offen zugänglichen Literatur bisher noch keine systematische Untersuchung zur Löslichkeit von bestimmten organischen Substraten in ionischen Flüssigkeiten. Dies erstaunt um so mehr, als es durch gezielte Variation der Anion- und Kationkomponente der Schmelze möglich sein sollte, ionische Flüssigkeiten mit technisch interessanten Löslichkeitseigenschaften zu synthetisieren.

Im Hinblick auf die Verwendung ionischer Flüssigkeiten zur Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester (M3P) und von 1-Octen wurde die Löslichkeit dieser Olefine in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten untersucht.

Dabei zeigt sich, daß der 3-Pentensäuremethylester grundsätzlich in allen getesteten ionischen Flüssigkeiten vollständig löslich ist (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Löslichkeit von 3-Pentensäuremethylester (M3P) in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	Löslichkeit M3P
4-MBP SnCl ₃	vollständig löslich
BMIM SnCl ₃	vollständig löslich
BMIM PF ₆	vollständig löslich
HMIM PF ₆	vollständig löslich
HNEt ₃ PhPO ₂ H	vollständig löslich

Anders verhält sich 1-Octen. Es bildet zweiphasige Reaktionsmischungen mit zahlreichen ionischen Flüssigkeiten, so daß eine systematische Untersuchung der 1-Octen Löslichkeit in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt wurde:

Dazu wird zu der ionischen Flüssigkeit 1-Octen zugegeben. Die Suspension wird bei der angegebenen Temperatur gerührt, damit die ionische Phase vollkommen mit 1-Octen gesättigt ist. Die Suspension wird anschließend zentrifugiert. Aus der ionischen Phase wird eine Probe entnommen und diese dann ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wird die Signal-

intensität der olefinschen CH₂-Gruppe in Relation zu einem charakteristischen Signal der ionischen Flüssigkeit gesetzt.

Nach dieser Methode wird die Löslichkeit von 1-Octen in unterschiedlichen Schmelzen mit den Anionen Phenylphosphinat, Tosylat und Hexafluorophosphat mit verschiedenen Kationen bestimmt. Tabelle 19 zeigt, daß die Löslichkeit des 1-Octens in der ionischen Flüssigkeit weitgehend durch dessen Kation bestimmt wird. Der Einfluß des Anions zumindest für die hier untersuchten Systeme ist weniger deutlich.

Tabelle 19: Löslichkeit von 1-Octen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	1-Octen Löslichkeit	Ionische Flüssigkeit	1-Octen Löslichkeit	Ionische Flüssigkeit	1-Octen Löslichkeit	Ionische Flüssigkeit	1-Octen Löslichkeit ^a
PhPO₂H⁻	[mmol/mol IF]	PhPO₂H⁻	[mmol/mol IF]	PF₆⁻	[mmol/mol IF]	TOS⁻	[mmol/mol IF]
HNEt₃⁺	44	EMIM⁺	10			CH₃NEt₃⁺	5
HNBut₃⁺	376	BMIM⁺	20	BMIM⁺	25	CH₃NBut₃⁺	560
HNPen₃⁺	1031					CH₃NPen₃⁺	1000
HNHex₃⁺	2373	HMIM⁺	69	HMIM⁺	37	CH₃NHex₃⁺	2319
HNOct₃⁺	einphasig	OMIM⁺	613	OMIM⁺	148	CH₃NOct₃⁺	einphasig

^a bei 80 °C.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit des 1-Octens in der ionischen Flüssigkeit von der Länge Alkylkette am Kation verdeutlicht die Abbildung 10. Ein Vergleich der Ammonium-Kationen mit den Imidazolium-Kationen zeigt außerdem, daß sich in den Ammonium-Schmelzen deutlich mehr 1-Octen löst, als in einer vergleichbaren Imidazolium-Schmelze, wenn alle drei Alkylgruppen des Ammoniumions variiert werden.

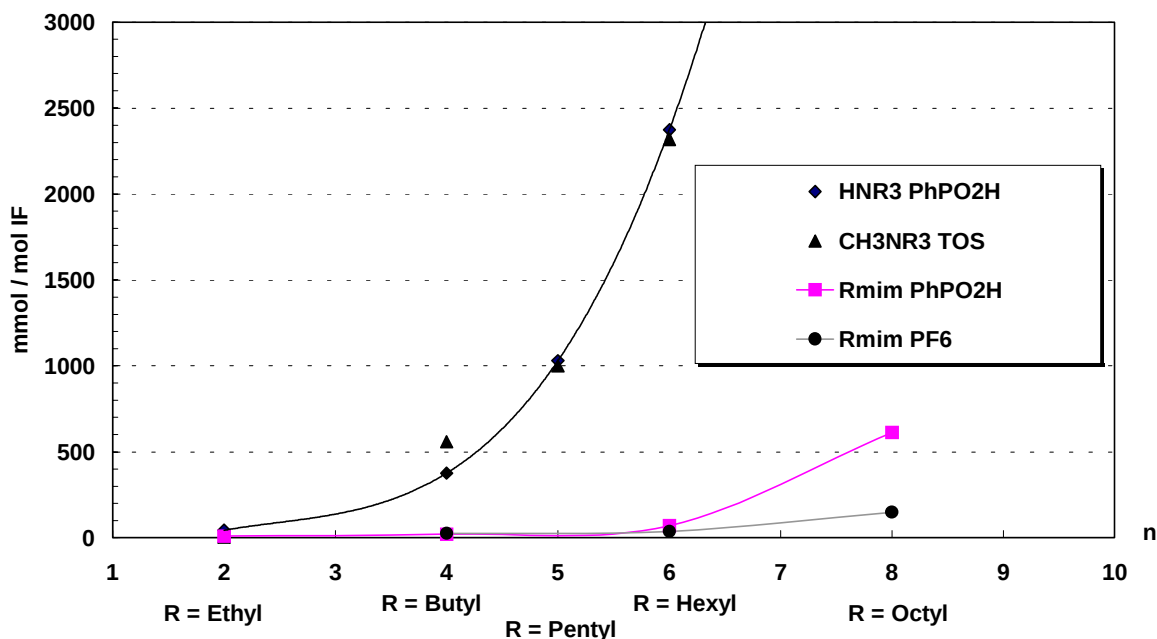
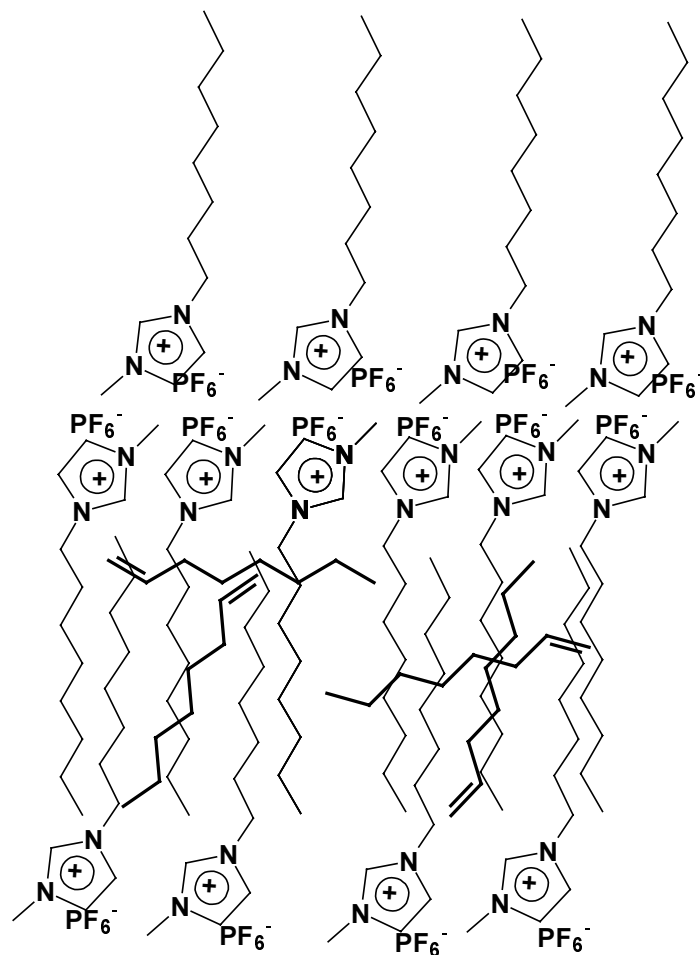


Abbildung 10: Löslichkeit von 1-Octen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des Kations.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche lassen sich folgendermaßen deuten:

- Die Löslichkeit von 1-Octen in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten lässt sich durch die Wahl des Kations in weiten Bereichen schrittweise verändern, ohne die chemischen Eigenschaften des Systems wesentlich zu verändern.
- Durch die Verlängerung der Alkylkette erhöht sich der unpolare Charakter der ionischen Flüssigkeit. Dadurch erhöht sich die Löslichkeit des 1-Octens.
- Die untersuchten Ammonium-Kationen besitzen drei Alkylketten, während die untersuchten Imidazolium-Kationen nur eine besitzen. Daraus folgt, daß die getesteten Ammonium-Schmelzen einen unpolarenen Charakter haben als die getesteten Imidazolium-Schmelzen. Dies begründet die Beobachtung, daß sich in den Ammonium-Schmelzen deutlich mehr Olefin löst, als in den Imidazolium-Schmelzen.

Der Aufbau langkettiger Alkyl-methylimidazolium PF_6^- Schmelzen wurde von K.R. Seddon wie in Schema 27 beschrieben [140]. Das gelöste Olefin wird sich vermutlich im unpolaren Bereich zwischen den Alkylketten der Kationen aufhalten.



Schema 27: Struktur von OMIM PF_6 , vermuteter Aufenthalt des 1-Octens.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen lassen sich so zusammenfassen, daß bei den hier untersuchten ionischen Flüssigkeiten die Löslichkeit des 1-Octens schrittweise eingestellt werden kann. Die Einstellung erfolgt über die Variation der Alkylkettenlänge des Kations. Die chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit werden dadurch nicht wesentlich verändert.

3.2.6 Bestimmung der Löslichkeit von Synthesegas in ionischen Flüssigkeiten

In der offen zugänglichen Literatur gibt es bisher keine Daten zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten. Daher wurde hier versucht, in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Brookhart [141], die Löslichkeit des Synthesegases in einer ionischen Flüssigkeit zu bestimmen.

Die Messung erfolgt über Differenzwägung eines mit einem Volumenkörper und Synthesegas gefüllten Autoklaven und des gleichen Autoklaven mit einer ionischen Flüssigkeit und Synthesegas unter Reaktionsdruck und -temperatur. Die Gewichtszunahme entspricht dann der Menge des in der ionischen Flüssigkeit gelösten Synthesegases.

Leider beinhaltet die Methode unter den hier durchgeführten Bedingungen (hohes Autoklavengewicht, kleines Volumen an ionischer Flüssigkeit) einen sehr großen Fehler. Jedoch gibt der gemessene Wert an gelöstem Synthesegas (CO/H₂ 1:1; Temperatur: 100 °C; p(CO/H₂): 30 bar) von

$$(3 \pm 1) \text{ g / l BMIM PF}_6$$

$$\text{bzw. } (2,2 \pm 1) \text{ g / kg BMIM PF}_6$$

zumindest einen Anhaltspunkt zur Löslichkeit an. Eine Bestimmung der einzelnen Komponenten des Synthesegases war aufgrund der zu kleinen Mengen nicht möglich.

3.3 Ein- und zweiphasige Hydroformylierung funktionalisierter und nicht-funktionalisierter Olefine in ionischen Flüssigkeiten

3.3.1 Einphasige Hydroformylierung eines funktionalisierten Olefins am Beispiel des 3-Pentensäuremethylesters

Die Untersuchungen der Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters in ionischen Flüssigkeiten erfolgen im Hinblick auf eine Steigerung der katalytischen Aktivität und Regioselektivität zum 5-Formylpentensäuremethylester. Dabei kommen Katalysatorsysteme zum Einsatz, die sich auch schon in der einphasigen homogenen Hydroformylierung in organischen Reaktionsmedien bewährt haben. Der einphasige Charakter dieser Reaktion in den ionischen Flüssigkeiten erlaubt den Vergleich mit den Reaktionen in organischen Lösungsmitteln.

Die Aufarbeitung der Proben bzw. die Abtrennung der organischen Substanzen von der ionischen Flüssigkeit erfolgt destillativ. Dieser Schritt ist notwendig, da die Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit in der GC Probe zu einer Beeinträchtigung der GC-Säule führen würde. Die Extraktion der Reaktionslösung, z.B. mit MTBE, ist nicht möglich, da die Löslichkeit der organischen Substanzen in den ionischen Flüssigkeiten zu gut war. Eine vollständige Produktabtrennung kann auf diese Weise nicht erreicht werden.

3.3.1.1 Die platinkatalysierte Hydroformylierung

Die platinkatalysierte Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters in organischen Lösungsmittel wurde in unserem Arbeitskreis von P. Meessen eingehend untersucht [14]. Der einfachste dort eingesetzte Katalysator war der $(PPh_3)_2PtCl_2$ Komplex. Mit diesem System konnten *n:iso* Regioselektivitäten von 1.3-1.9 erreicht werden.

Dieses Katalysatorsystem wird unter den von P. Meessen getesteten Bedingungen zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten einzusetzen. Die Tabelle 20 zeigt den Vergleich diverser ionischer Flüssigkeiten mit Methylenchlorid bei verschiedenen Zusätzen an freiem Liganden.

Tabelle 20: Vergleich der M3P Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in CH₂Cl₂ mit (PPh₃)₂PtCl₂ als Katalysator.

Versuch	Lösungsmittel	PPh ₃ /Pt	TOF [h ⁻¹] ^b	n:i ^c	S _{CO/H₂} [%] ^d	S _{H₂} [%] ^e
1	BMIM PF ₆ ^a	10	----	---	----	----
2	4-MBP SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51	10	6	0.2	85	14
3	CH₂Cl₂^a	10	2	1.4	90	10
4	BMIM PF ₆ ^a	5	----	---	----	----
5	BMIM SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51	5	37	1.3	90	10
6	4-MBP SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51	5	31	1.3	90	10
7	CH₂Cl₂^a	5	9	0.8	95	5

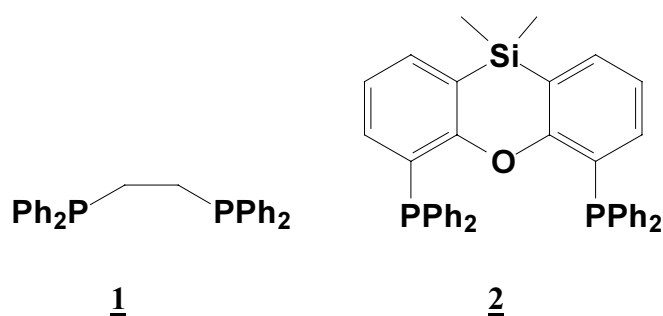
CO/H₂=1; T: 120°C; t: 2h; M3P/Pt = 500; ^a Sn/Pt=5; ^b TOF in mol M3P pro mol Pt pro Stunde; ^c n/i= 5-FMP/ 4- + 3- + 2-FMP; ^d Aldehydselektivität; ^e Hydrierselektivität; 10 ml Lösungsmittel.

Die Ergebnisse in Tabelle 20 zeigen mehrere Effekte: Zum einen wird der Katalysator in BMIM PF₆ vollkommen deaktiviert. Im Gegensatz dazu zeigen die Versuche in den Chlorostannat-Schmelzen leicht höhere Aktivitäten im Vergleich zu Methylenchlorid, daß sich in diesen Systemen als das geeignetste organische Lösungsmittel erweist [14].

Ein weiterer Effekt, der auch schon in der Literatur beschrieben wird, ist, daß der stöchiometrische Komplex (P/Pt = 2) die aktivsten Systeme bildet. Es ist bekannt, daß Komplexe, die nur einen Phosphanligand enthalten wie (PPh₃)(CO)PtCl₂ zu noch höheren Aktivitäten führen. Leider sind diese Systeme, die ohne freies Phosphan arbeiten (P/Pt <2), nur für kurze Zeit aktiv. Der Einsatz von überschüssigem Ligand erhöht die Stabilität.

Die Stabilität des Katalysators wird vermutlich auch durch die Verwendung ionischer Flüssigkeiten auf Basis des Trichlorostannat Anions (SnCl₃⁻) erhöht, welches in Relation zum Platinkatalysator in einem enormen Überschuß in den ionischen Flüssigkeiten vorliegt. Dadurch durchläuft der Katalysator innerhalb der zweistündigen Reaktionszeit mehr Zyklen als in Methylenchlorid. Auch die Selektivität zum endständigen Aldehyd 5-FMP scheint in den Chlorostannat Schmelzen etwas höher zu sein, da die Schmelze vermutlich leicht isomerisierende Eigenschaften besitzt.

Zur Verbesserung der Selektivität zum endständigen Aldehyd 5-FMP und zur Erhöhung der Stabilität der Platinkatalysatoren verwendete P. Meessen verschiedene zweizählige Liganden, von denen hier der einfachste, das dppe **1** und der erfolgreichste, der SiXantphos **2** in ionischen Flüssigkeiten getestet wurde (siehe Schema 28).



Schema 28: Verwendung von *dppe* **1** und *SiXantphos* **2** als zweizählige Liganden für Platinkatalysatoren.

Die Tabelle 21 zeigt, daß *dppe* nur eine äußerst geringe Aktivität besitzt und auch in der Selektivität keine Verbesserung zum Triphenylphosphan Liganden zu erkennen ist. Jedoch wurde von P. Meessen gefunden, daß der Platinkomplex über die gesamte Reaktionszeit von 16 h aktiv ist. Dies erklärt dann, daß in der ionischen Flüssigkeit BMIM SnCl₃ x(SnCl₂)= 0.51 keine höhere Aktivität als in Methylenchlorid gemessen wird. Ein weiterer Hinweis, daß die Chlorostannat-Schmelzen nicht die Aktivität des Katalysators erhöhen, sondern sich nur stabilisierend auf seinen aktiven Zustand auswirken.

Des weiteren ist ein sehr hohe Hydriereaktivität des (dppe)PtCl₂ Katalysators zu beobachten.

Tabelle 21: Vergleich der M3P Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in CH₂Cl₂ mit (dppe)PtCl₂ als Katalysator.

Versuch	Lösungsmittel	P/Pt	TOF [h ⁻¹] ^b	n:i ^c	S _{CO/H₂} [%] ^d	S _{H₂} [%] ^e
1	CH ₂ Cl ₂ ^a	4	1	1.2	54	46
2	BMIM SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51	4	1	1.3	57	43

CO/H₂=1; T: 120°C; t: 16h; M3P/Pt = 500; ^a Sn/Pt=5; ^b TOF in mol M3P pro mol Pt pro Stunde; ^c n/i= 5-FMP/ 4- + 3- + 2-FMP; ^d Aldehydselektivität; ^e Hydrierselektivität; 10 ml Lösungsmittel.

Die in der Arbeitsgruppe P.W.N.M. van Leeuwen entwickelten Xantphos-Liganden zeigen in der platinkatalysierten Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylester in organischen Lösungsmittel eine sehr hohe Selektivität zum endständigen 5-FMP mit einer für

Platinkatalysatoren moderaten Aktivität. Wie die Tabelle 22 allerdings zeigt, verliert der Katalysator seine Aktivität, sobald eine ionischen Flüssigkeit eingesetzt wird.

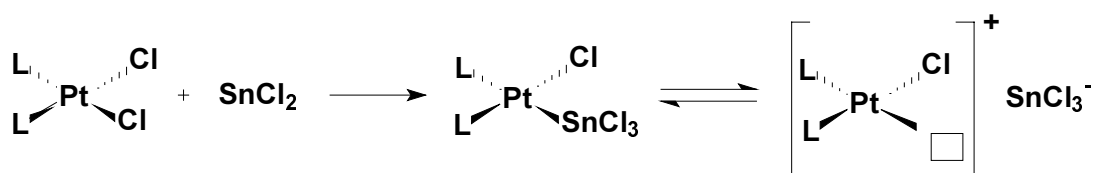
Tabelle 22: Vergleich der M3P Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in CH₂Cl₂ mit dem Katalysator (SiXant)PtCl₂.

Versuch	Lösungsmittel	Sn/Pt	TOF [h ⁻¹] ^b	n:i ^c	S _{CO/H₂} [%] ^d	S _{H₂} [%] ^e
1	CH ₂ Cl ₂	2	19	12.8	94	6
2	BMIM SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51		< 1	0.6	100	0
3	4-MBP SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51		< 1	2.8	90	10
4	BMIM PF ₆	2	< 1	1.9	98	2
5	Essigester	2	13	25.7	95	5

CO/H₂=1; T: 120°C; t: 16h; M3P/Pt = 500; P/Pt=4; ^b TOF in mol M3P pro mol Pt pro Stunde; ^c n/i= 5-FMP/ 4- + 3- + 2-FMP; ^d Aldehydselektivität; ^e Hydrierselektivität; 10 ml Lösungsmittel.

Aufgrund der geringen Umsätze in den ionischen Flüssigkeiten ist außerdem eine vernünftige Bestimmung der *n:iso* Selektivität nicht möglich.

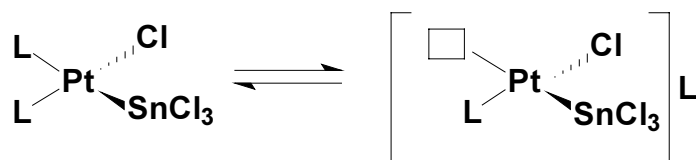
Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, warum im Falle der zweizähnigen Liganden dppe **1** und SiXantphos **2** die Zugabe einer ionischen Flüssigkeit zu einem starken Aktivitätsverlust führt, während mit dem Liganden PPh₃ eine Stabilisierung und Erhöhung der Gesamtaktivität eintritt. Wie im allgemeinen Teil dieser Arbeit dargestellt, ist die Rolle des SnCl₂ bzw. des SnCl₃⁻ nicht vollständig geklärt. Allgemein akzeptiert ist der in Schema 7 dargestellte erste Schritt, die Ausbildung des Trichlorostannats.



Schema 7: Insertion von SnCl₂ in eine Pt-Cl-Bindung als aktivierender Schritt.

Unklar ist, ob SnCl₃⁻ als schwach koordinierender Ligand am Platin gebunden ist oder in Lösung geht, wodurch eine Koordinationsstelle am Platin frei wird. Denkbar ist, daß das Gleichgewicht zwischen den Komplexen mit koordiniertem SnCl₃⁻ und freier Koordinations-

stelle durch die hohe SnCl_3^- in den Chlorostannat-Schmelzen auf die Seite des koordinierten SnCl_3^- verschoben wird. Durch die Abspaltung eines Liganden kann dann eine Koordinationstelle am Platin frei werden, an der anschließend das Olefin koordiniert.



Schema 29: Entstehung der freien Koordinationsstelle in Chlorostannat-Schmelzen durch Ligandabspaltung.

Eine solche Liganddissoziation ist bei einzähnigen Liganden wie PPh_3 denkbar, ein zweizähniger, stark koordinierender Ligand wie der *SiXantphos* dagegen wird nur in sehr geringem Umfang vom Pt-Zentrum abgespalten. Daher ist der Komplex weitgehend katalytisch inaktiv.

An dieser Stelle sei auch auf spektroskopische Untersuchungen zur chemischen Natur des aktiven Platinkomplexes in Chlorostannat-Schmelzen verwiesen, die in Kapitel 3.4 vorgestellt werden.

Die hier durchgeführten Versuche zeigen, daß der Platinkatalysator $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ durch eine schwach Lewis-saure Trichlorostannat-Schmelze aktiviert und seine Lebensdauer durch die ionische Flüssigkeit um den Faktor 3 bis 4 verlängert wird. Die *n:iso* Regioselektivität liegt in diesen ionischen Flüssigkeiten etwas höher als in organischen Lösungsmitteln. Eine technische Anwendung mit diesem Katalysator-Lösungsmittelsystem ist jedoch noch in weiter Ferne, da die Katalysator-Lebensdauer nach wie vor sehr begrenzt ist und die *n:iso* Regioselektivität noch zu gering ist.

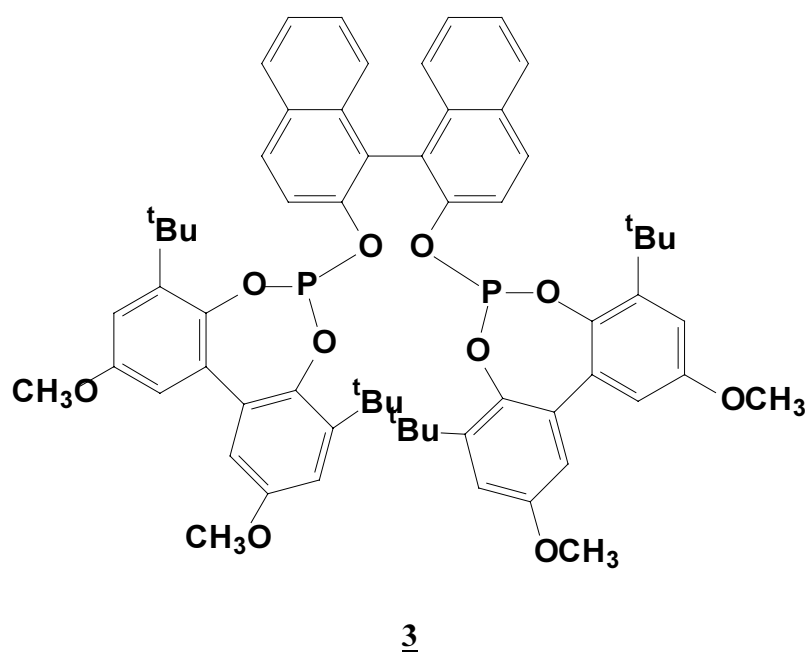
Der Einsatz des in organischen Lösungsmitteln sehr regioselektiv hydroformylierenden $(\text{SiXant})\text{PtCl}_2$ ist in Chlorostannat-Schmelzen nicht möglich.

3.3.1.2 Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung

Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester in organischen Lösungsmittel wurde sowohl in unserem Arbeitskreis von B. Wendt [135] als auch zuvor von der *BASF AG* [56, 142] untersucht. Während die *BASF* überwiegend chelatbildende Bisphosphit Liganden einsetzte, untersuchte B. Wendt zusätzlich Mono-, Tri- und Tetraphosphite.

Monophosphite stellen wegen ihrer einfachen Darstellung, ihrer hohen Aktivität und guten Regioselektivität zu linearen Aldehyden bei der Hydroformylierung terminaler Doppelbindungen eine technische interessante Ligandenklasse dar.

Im Folgenden werden sowohl das Triphenylphosphit als auch das Triphenylphosphan in die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters in ionischer Flüssigkeiten eingesetzt. Der von D. Vogt hergestellte und für diese Arbeit zur Verfügung gestellte Binaphtyl-bisphosphit Ligand **3** wird als Vertreter der zweizähligen Bisphosphite getestet.



Schema 30: 2,2'-Bis{((2,2'-bis(4-methoxy-6-*t*-butyl)phenoxy)phosphino)-oxy}-1,1'-binaphtyl **3**.

Der Einsatz der oben genannten Liganden erfolgte im Hinblick auf eine Verbesserung der Aktivität und der Selektivität zum endständigen Aldehyden durch die Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit.

Die Tabelle 23 und Tabelle 24 zeigen die Ergebnisse der Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters unter Verwendung von Monophosphit- und Monophosphan-Liganden in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten sowie in Toluol und Methylenchlorid. Auffallend ist, daß in den ionischen Flüssigkeiten, deren Anionen Chloratome enthalten, keine Aktivität des Katalysators zu beobachten ist. Bekanntermaßen wirken sich Chlorid-Ionen deaktivierend auf Rhodiumkatalysatoren aus. Ansonsten fallen die Unterschiede, in Anbetracht der Fehlergrenzen, zwischen den Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten und in organischen Lösungsmittel eher gering aus.

Außerdem erkennt man, daß die eingesetzten Liganden auch in ionischen Flüssigkeiten nicht zur Isomerisierung der Doppelbindung fähig sind, so daß die regioselektive Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters zum endständigen Aldehyd nicht ohne weiteres möglich ist. Für diese Liganden kann man also in guter Näherung die Ergebnisse aus den organischen Reaktionsmedien auf ionische Medien übertragen.

Tabelle 23: Vergleich der M3P Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in organischen Lösungsmittel mit dem Katalysatorsystem $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \text{PPh}_3$.

Versuch	Lösungsmittel	Lig./Rh	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{5-FMP} [%] ^c	S _{4-FMP} [%] ^c	S _{3-FMP} [%] ^c	S _{2-FMP} [%] ^c	S _{MP} [%] ^d
1	CH ₂ Cl ₂	4	141	< 0.1	3	36	53	1	6
2	Toluol	4	116	0.1	6	39	45	1	10
3	BMIM PF ₆	4	161	< 0.1	8	40	42	1	8
4	BMIM SnCl ₃ 0.51	4	----	----					
5	4-MBP SnCl ₃ 0.51	4	----	----					
6	EMIM [BF ₃ Cl]	4	-----	-----					
7	Toluol	10	137	< 0.1	3	37	51	1	8
8	BMIM PF ₆	10	173	0.1	5	33	47	1	13
9	BMIM SnCl ₃ 0.51	10	----	----					
10	4-MBP SnCl ₃ 0.51	10	----	----					

CO/H₂=1; p:30 bar; T: 110°C; t: 5h; M3P/Rh = 1000; ^a TOF in mol M3P pro mol Rh pro Stunde; ^b n/i= 5-FMP/4- + 3- + 2-FMP; ^c Selektivität der Aldehyde; ^d Selektivität Hydrierprodukt; 10 ml Lösungsmittel.

Tabelle 24: Vergleich der M3P Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in organischen Lösungsmittel mit dem Katalysatorsystem $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \text{P}(\text{OPh})_3$.

Versuch	Lösungsmittel	Lig./Rh	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{5-FMP} [%] ^c	S _{4-FMP} [%] ^c	S _{3-FMP} [%] ^c	S _{2-FMP} [%] ^c	S _{MP} [%] ^d
1	CH ₂ Cl ₂	4	137	0.3	18	35	31	1	16
2	Toluol	4	149	0.1	9	38	43	1	9
3	BMIM PF ₆	4	78	0.1	10	34	40	0	16
4	BMIM SnCl ₃ 0.51	4	----	----					
5	4-MBP SnCl ₃ 0.51	4	----	----					

CO/H₂=1; p:30 bar; T: 110°C; t: 5h; M3P/Rh = 1000; ^a TOF in mol M3P pro mol Rh pro Stunde; ^b n/i= 5-FMP/4- + 3- + 2-FMP; ^c Selektivität der Aldehyde; ^d Selektivität Hydrierprodukt; 10 ml Lösungsmittel.

In Anlehnung an die Arbeiten der BASF zur Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters wird im folgenden Abschnitt ein Vertreter der chelatisierenden Bisphosphite in diese Reaktion eingesetzt. Dabei soll untersucht werden, ob sich auch in den ionischen Flüssigkeiten Ligandeneinflüsse wiederfinden lassen.

Der chelatisierenden Binaphtyl-bisphosphit Ligand **3** sollte aufgrund seiner Isomerisierungseigenschaft und seiner Raumbeanspruchung bevorzugt den 4-Pentensäuremethylester endständig hydroformylieren.

In der Tat führt dieser Ligand zu einer etwas höhere Regioselektivität als die oben getesteten einzähnigen Phosphite und Phosphane. Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse der Hydroformylierungsreaktionen mit diesem Liganden unter gleichen Reaktionsdruck und -temperatur wie bei den einzähnigen Liganden. Wird jedoch der Synthesegasdruck gesenkt, beobachtet man eine Erhöhung der *n:iso* Selektivität. Dieses Verhalten wird sowohl in BMIM PF₆ als auch in Toluol gefunden (siehe Tabelle 26).

Vergleicht man die Versuche, die in den organischen Lösungsmittel durchgeführt werden mit denen in BMIM PF₆, ergibt sich wieder das gleiche Bild wie bei den Monophosphiten bzw. –phosphanen. Ein Unterschied der Ergebnisse zwischen den Versuchen in ionischen und in organischen Lösungsmittel ist in Anbetracht des Fehlers, den die destillative Produktabtrennung mit sich bringt, nicht zu erkennen.

Tabelle 25: Vergleich der M3P Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in organischen Lösungsmittel mit dem Katalysatorsystem $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \underline{3}$.

Versuch	Lösungsmittel	Lig./Rh	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{5-FMP} [%] ^c	S _{4-FMP} [%] ^c	S _{3-FMP} [%] ^c	S _{2-FMP} [%] ^c	S _{MP} [%] ^d
1	CH ₂ Cl ₂	6	92	0.3	21	27	46	1	5
2	Toluol	6	88	0.5	29	23	39	0	7
3	BMIM PF ₆	6	62	0.4	27	23	37	0	10
4	CH ₂ Cl ₂	2	134	0.3	20	39	34	0	5
5	Toluol	2	78	0.3	21	31	40	1	7
6	BMIM PF ₆	2	138	0.4	20	25	41	1	10

CO/H₂=1; p:30 bar; T: 110°C; t: 5h; M3P/Rh = 1000; ^a TOF in mol M3P pro mol Rh pro Stunde; ^b n/i= 5-FMP/4- + 3- + 2-FMP; ^c Selektivität der Aldehyde; ^d Selektivität Hydrierprodukt; 10 ml Lösungsmittel.

Tabelle 26: Vergleich der M3P Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in organischen Lösungsmittel bei vermindertem Synthesegasdruck (10 bar); Katalysator $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \underline{3}$.

Versuch	Lösungsmittel	Lig./Rh	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{5-FMP} [%] ^c	S _{4-FMP} [%] ^c	S _{3-FMP} [%] ^c	S _{2-FMP} [%] ^c	S _{MP} [%] ^d
1	Toluol	2	88	1.3	50	25	12	0	12
2	BMIM PF ₆	2	180	1.0	47	29	17	0	5

CO/H₂=1; p:10 bar; T: 110°C; t: 5h; M3P/Rh = 1000; ^a TOF in mol M3P pro mol Rh pro Stunde; ^b n/i= 5-FMP/4- + 3- + 2-FMP; ^c Selektivität der Aldehyde; ^d Selektivität Hydrierprodukt; 10 ml Lösungsmittel.

Trotzdem zeigen dies Versuche zum ersten Mal, daß auch in ionischen Flüssigkeiten durch Liganden die Regioselektivität der Hydroformylierung gesteuert werden kann. Für den technischen Einsatz eignen sich die hier getesteten Systeme wegen ihrer zu geringen Regioselektivität auch in ionischen Flüssigkeiten allerdings nicht.

Die Anwesenheit einer ionischen Flüssigkeit in der einphasigen homogen-katalysierten Hydroformylierung erlaubt die Anwendung der aus den Reaktionen in organischen Lösungsmittel bekannten Katalysatorsysteme. Ein Einfluß der schwach koordinierenden ionischen Flüssigkeit auf die Reaktivität der Katalysatoren konnte nicht beobachtet werden. Der Vorteil der Verwendung ionischer Flüssigkeiten liegt in diesem Fall, wie im folgenden Kapitel beschrieben, im verfahrenstechnischen Bereich.

3.3.2 Verfahren zur Katalysator-Wiederverwendung in der einphasigen homogenen Katalyse

Nachdem in den vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, daß im Fall der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung die Anwendung ionischer Flüssigkeiten keine nennenswerten Auswirkungen auf Aktivität und Regioselektivität der Hydroformylierungsreaktion ausübt, wird im Folgenden auf verfahrenstechnische Aspekte eingegangen. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die Produktabtrennung nach der Katalyse und die Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung gerichtet.

Wie das Beispiel der Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters zeigt, ist es nicht immer möglich eine Reaktion mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten zweiphasig durchzuführen.

Allerdings bietet die Verwendung ionischer Flüssigkeiten in einer homogenen einphasigen Katalyse eine neue Möglichkeit zur Katalysatorwiederverwendung. Diese beruht auf der Tatsache, daß ionische Flüssigkeiten keinen nennenswerten Dampfdruck besitzen und somit organische Produkte ohne Azeotropbildung aus einer ionischen Flüssigkeit destillativ abgetrennt werden können. Die ionische Flüssigkeit verbleibt dabei im Destillationsrückstand. Es stellt sich nun die Frage, wie sich ein in der ionischen Flüssigkeit gelöster Katalysator bezüglich seiner Stabilität während des thermischen Stresses der Destillation verhält. Im Hinblick auf diese Fragestellung wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt:

Die Abbildung 11 zeigt den Aufbau der Versuchsanordnung. In einem mit Tropftrichter ausgestatteten Autoklaven wird der Katalysatorprecursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und der Ligand in der ionischen Flüssigkeit gelöst und unter Synthesegasdruck für eine Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt. In dieser Zeit bildet sich die aktive Katalysatorspecies. Das Edukt wird dann durch Öffnen des Tropftrichterventils zu der ionischen Katalysatorlösung zugegeben. Nach der Reaktion werden die organischen Produkte mittels Destillation direkt aus dem Autoklaven unter Vakuum (< 0.01 mbar) abdestilliert und in einer Kühlfalle aufgefangen (Siedepunkte siehe Tabelle 27). Die ionische Katalysatorlösung verbleibt während der Destillation im heißen Autoklaven. Nach der Destillation wird der Tropftrichter des Autoklaven unter Schutzgas mit neuem Edukt befüllt und ein weiterer Katalysezyklus erfolgt.

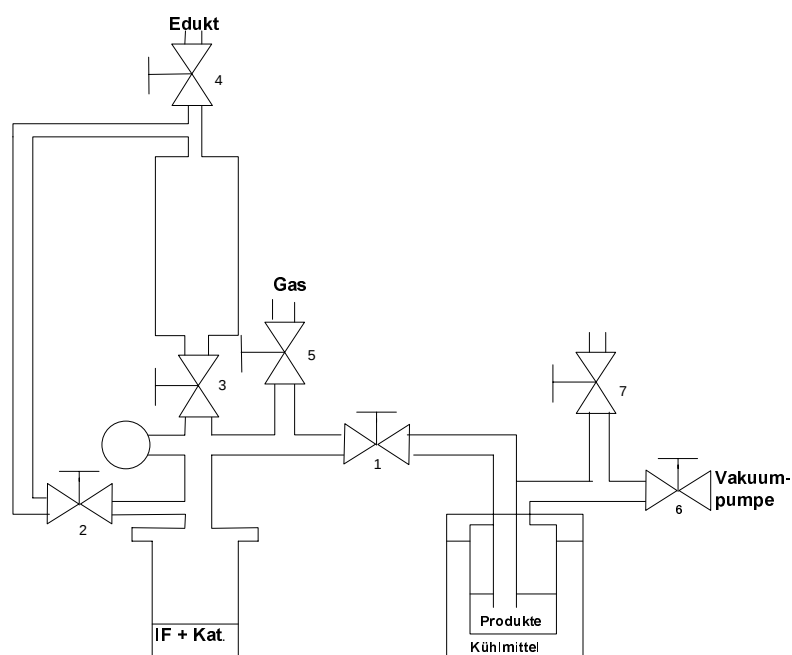


Abbildung 11: Skizze der Rezyklierungsapparatur.

Tabelle 27: Siedepunkte des M3P und seiner Hydroformylierungs- und seines Hydrierungsprodukts bei 1013 mbar.

Verbindung	Siedepunkt (1013 mbar)
M3P	155 °C
MP	128 °C
x-FMP	190 –210 °C

Nach diesem Verfahren werden verschiedene Liganden in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters unter Verwendung von BMIM PF₆ als ionisches Reaktionsmedium eingesetzt. Tabelle 28 zeigt die Ergebnisse, die mit Triphenylphosphan als Ligand erzielt werden. Zum Vergleich wird die Reaktion nach dem gleichen Verfahren unter identischen Bedingungen auch in den organischen Lösungsmitteln Methylenchlorid und Toluol durchgeführt.

Tabelle 28: Rezyklierungsergebnisse mit Rh(acac)(CO)₂ und PPh₃.

Zyklus	CH ₂ Cl ₂	Toluol	BMIMPF ₆
Nr.	TOF [1/h] ^a / TON ^b	TOF [1/h] ^a / TON ^b	TOF [1/h] ^a / TON ^b
0	56 / 280	170 / 850	169 / 845
1	0	0	108 / 540
2	0	0	58 / 290
3	0	0	24 / 120
4	0	0	5 / 25
Σ[TON]	280	850	1820

P/Rh: 10, p(CO/H₂):30 bar, t:5h, T:110°C, M3P/Rh: 1300. ^a TOF in mol M3P pro mol Rh pro Stunde. ^b TON in mol M3P pro mol Rh über der gesamten Reaktionszeit; 10 ml Lösungsmittel.

Die Ergebnisse in Tabelle 28 zeigen, daß die Verwendung eines organischen Lösungsmittels zu einer vollständigen Deaktivierung des Katalysators nach der ersten destillativen Produktabtrennung führt. Im Falle der Verwendung der ionischen Flüssigkeit BMIM PF₆ ist die ionische Katalysatorlösung nach der Destillation jedoch weiterhin aktiv und kann erfolgreich für weitere Katalysen eingesetzt werden.

Leider fällt die Katalysatoraktivität nach vier Zyklen auf nahezu Null ab. Dies kann theoretisch zwei Gründe haben: Zum einen wird das Triphenylphosphan destillativ aus der ionischen Reaktionslösung entfernt (PPh₃ wurde gaschromatographisch gefunden) zum anderen kann die Anreicherung hochsiedender Nebenprodukte (z.B. durch Aldolkondensation) zu einer Deaktivierung des Rhodium Katalysatorkomplexes führen.

Die gleichen Versuche werden nun unter Einsatz eines zweizähnigen Phosphitliganden durchgeführt, der thermisch stabilere Komplexe mit Rhodium bilden sollte. Zum Einsatz kam dabei wiederum der Binaphtyl-biphosphit Ligand **3**.

Tabelle 29 zeigt die Ergebnisse der Rezyklierungsversuche mit dem Binaphtyl-biphosphit-Liganden **3**. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß mit den organischen Lösungsmittel ein signifikanter Verlust der katalytischen Aktivität während des ersten Destillationsschrittes und eine vollständige Deaktivierung nach dem dritten Zyklus eintritt, so daß eine weitere Verwendung des Katalysatormaterials nur nach vorhergehender Regeneration möglich ist. Bei der Verwendung des BMIM PF₆ als Lösungsmittel wirkt sich jedoch die thermische Stabilität des Liganden **3** positiv auf die Lebenszeit des Katalysators während des Rezyklierungsprozesses aus.

Tabelle 29: Ergebnisse der Rezyklierungsversuche mit Rh(acac)(CO)₂ und Ligand **3**.

Zyklus Nr.	CH ₂ Cl ₂ TOF [1/h] ^a / TON ^b	Toluol TOF [1/h] ^a / TON ^b	BMIMPF ₆ TOF [1/h] ^a / TON ^b
0	134 / 630	91 / 455	149 / 745
1	45 / 255	25 / 125	159 / 795
2	19 / 95	10 / 50	116 / 580
3	0	0	92 / 460
4	0	0	149 / 745
5	0	0	127 / 635
6	0	0	111 / 555
7	0	0	150 / 750
8	0	0	103 / 515
9	0	0	80 / 400
10	0	0	92 / 460
Σ[TON]	980	630	6640

^a TOF in mol M3P pro mol Rh pro Stunde. ^b TON in mol M3P pro mol Rh über der gesamten Reaktionszeit. (1):Rh = 2; t: 5h; T: 110 °C; M3P/Rh = 1300; p(CO/H₂): 30 bar; 10 ml Lösungsmittel.

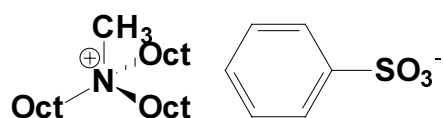
Die Aktivität des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit bleibt bei den hier durchgeführten 10 Zyklen erhalten, was auf eine Stabilisierung des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit während der Destillation hindeutet. Die Gesamtproduktivität des Katalysators über 10 Rezyklierungsschritte und dem Startversuch ist bis zu 10mal größer als in den verwendeten organischen Lösungsmittel.

Die Untersuchungen des Löslichkeitsverhaltens von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten in Kapitel 3.2.5 zeigten, daß in diesen Reaktionsmedien Reaktionen ein- und zweiphasig durchgeführt werden können. Hier soll nun gezeigt werden, daß die Produktabtrennung durch Destillation in der einphasigen homogenen Katalyse in einigen Fällen Vorteile gegenüber der Produktseparation der Zwei-Phasen-Katalyse, wie sie von Chauvin et al. praktiziert wird, bringt bringen kann.

In der gleichen Vorgehensweise wie oben wird 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten hydroformyliert. Der hier verwendete Katalysator-Precursor ist ebenfalls Rh(acac)(CO)₂, als Ligand wird Triphenylphosphan (TPP) eingesetzt.

Mit der in Schema 31 dargestellten ionischen Flüssigkeit Methyltrioctylammonium-benzolsulfonat wird die Hydroformylierung von 1-Octen einphasig durchgeführt. In

Anlehnung an die von Chauvin et al. veröffentlichte zweiphasige Katalyse von α -Olefinen wird zum Vergleich 1-Octen mit $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und Triphenylphosphan sowie mit dem Natriumsalz des trisulfonierten Triphenylphosphans in BMIM PF_6 durchgeführt.



Schema 31: Methyltrioctylammoniumbenzolsulfonat.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen in BMIM PF_6 bei der Rezyklierung zunehmend deaktiviert wird. Grund dafür ist das bereits beschriebene Katalysatorleaching in die organische Phase. Demgegenüber steht die einphasige Hydroformylierung von 1-Octen in Methyltrioctylammoniumbenzolsulfonat. Hierbei werden die flüchtigen Komponenten, wie im Beispiel des 3-Pentensäuremethylester beschrieben, aus der Reaktionsmischung destilliert. Eine Rezyklierung des einmal eingesetzten Katalysators ist ohne nennenswerten Aktivitätsverlust mehrmals möglich.

Durch den Einsatz des Natriumsalzes des trisulfonierten Triphenylphosphans in BMIM PF_6 kann zwar das Katalysator-Leaching in der Zwei-Phasen-Reaktion vermieden werden, jedoch wird ein erheblicher Aktivitätsverlust beobachtet. Als Begründung für diesen Aktivitätsverlust kann die Koordination der Sulfonatgruppe des tppts an das Rhodium ausgeschlossen werden, da der Rhodiumkatalysator in der Sulfonat-Schmelze eine hohe Aktivität zeigt. Vermutlich liegt der Grund in den elektronischen Eigenschaften des tppts (siehe Kapitel 3.3.3.2.7).

Tabelle 30: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen.

Zyklus Nr.	CH₃N(C₈H₁₇)₃PhSO₃ TPP Destillation TON^a	BMIM PF₆ TPP Phasentrennung TON^a	BMIM PF₆ tppts Phasentrennung TON^a
0	610	680	80
1	607	320	75
2	491	100	78
Σ[TON]	1708	1100	233

Ligand:Rh = 4; t: 1h; T: 100 °C; 1-Octen/Rh = 1300; p(CO/H₂): 30 bar. ^a TON in mol 1-Octen pro mol Rh über der gesamten Reaktionszeit; 10 ml Lösungsmittel.

Die Ergebnisse der durchgeführten Rezyklierungsversuche lassen den Schluß zu, daß offensichtlich die Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit für die Stabilisierung des Rhodiumkatalysators unter dem thermischen Streß der Produktdestillation verantwortlich ist. Mit dieser Methode ist ein sich an die Katalyse anschließender Regenerierungsprozeß nicht erforderlich. Der Vergleich der Gesamt-TON der Katalyseversuche mit organischen Lösungsmittel und mit ionischen Flüssigkeiten demonstriert, daß mit dieser Methode die Gesamtproduktivität des Katalysators wesentlich erhöht wird.

Die Produktabtrennung nach dieser Methode muß nicht unbedingt an die Hydroformylierung anschließen, sondern ist auch in anderen Reaktionen mit flüchtigen Produkten einsetzbar [143].

Natürlich muß bei Verwendung dieser Methode bei einigen Reaktionen eine Anreicherung hochsiedender Nebenprodukte in der nicht flüchtigen Katalysatorphase nach mehreren Rezyklierungsschritten befürchtet werden. Eine Möglichkeit zur Entfernung dieser Nebenprodukte ist die Extraktion der ionischen Katalysatorlösung mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln. So bildet BMIM PF₆ sowohl mit Wasser als auch mit unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Hexan) zwei Phasen. Nach der Extraktion der angereicherten Hochsiedenden sollte es dann möglich sein, die ionische Katalysatorlösung für weitere Katalysen zu nutzen.

3.3.3 Zweiphasige Hydroformylierung eines nicht-funktionalisierten Olefins am Beispiel des 1-Octens

Im Gegensatz zum 3-Pentensäuremethylester ergibt sich beim Mischen von 1-Octen und ionischen Flüssigkeiten in den allermeisten Fällen ein Zwei-Phasen-Gemisch, so daß die Aufarbeitung auch durch einfache Phasentrennung erfolgen kann. Die organische Phase wird direkt gaschromatographisch untersucht. Für die wenigen Fälle einer einphasig geführten Katalyse werden die organischen Substanzen, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, destillativ von der ionischen Katalysatorlösung getrennt.

Ziel der Untersuchung ist die Entwicklung eines Katalysatorsystems, das folgende, bisher unvereinbare Eigenschaften verbindet (siehe Tabelle 31): Die Reaktion soll im Zwei-Phasen-Modus ohne Katalysator-Leaching durchführbar sein, wobei die Aktivität und die Regioselektivität zum *n*-Aldehyd hoch sein soll.

Tabelle 31: Anforderungen an das Katalysatorsystem zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen und Ergebnisse veröffentlichter Arbeiten

Anforderung an das Katalysatorsystem	Eigenschaften der Katalysatorsysteme in den bisherigen Arbeiten von <i>Chauvin</i> et al. [4]	
	Rh/PPh ₃	Rh/tppts
Zwei-Phasen-Katalyse		
ohne Katalysator-Leaching:	nein	ja
Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung:	nein	ja
Hohe Aktivität :	ja	nein
Hohe <i>n:iso</i> Regioselektivität:	nein	nein

Wie schon bei der Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters werden auch hier die platin- und die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung untersucht.

3.3.3.1 Die platinkatalysierte Hydroformylierung

Die platinkatalysierte Hydroformylierung wird wieder mit dem einfachsten Pt-Komplex, dem $(PPh_3)_2PtCl_2$ und dem in P. Meessens Arbeiten regioselektivsten Komplex, dem $(SiXant)PtCl_2$ durchgeführt [14].

Im Gegensatz zur Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters verläuft die Hydroformylierung des 1-Octens in den hier getesteten ionischen Flüssigkeiten auf Basis des Chlorostannat-Anions zweiphasig. Die organische Phase ist in allen platinkatalysierten Versuchen farblos, was darauf hindeutet, daß der Katalysator vollständig in den ionischen Flüssigkeiten verbleibt.

Tabelle 32 zeigt die Ergebnisse der 1-Octen Hydroformylierung mit $(PPh_3)_2PtCl_2$ in der ionischen Flüssigkeiten 4-MBP $SnCl_3 \cdot x(SnCl_2) = 0.51$ und in Methylenchlorid. Letzteres hat sich in den Versuchen von P. Meessen als geeignetes Lösungsmittel zur Hydroformylierung von 1-Octen mit Platin/Zinn-Katalysatoren erwiesen [14]. Neben der hohen *n:iso* Regioselektivität des $(PPh_3)_2PtCl_2$ Katalysators besitzt dieser leider auch eine hohe Hydrieraktivität. Die Eigenschaft scheint sich bei Verwendung ionischer Flüssigkeiten zu verstärken.

Tabelle 32: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in einer ionischen Flüssigkeit und in CH_2Cl_2 mit dem Katalysator $(PPh_3)_2PtCl_2$.

Versuch	Lösungsmittel	PPh_3/Pt	TOF [h^{-1}] ^b	<i>n:i</i> ^c	S_{CO/H_2} [%] ^d	S_{H_2} [%] ^e
1	CH_2Cl_2 ^a	5	135	30.5	63	37
2	4-MBP $SnCl_3 \cdot x(SnCl_2) = 0.51$	5	156	12.5	32	68

$CO/H_2=1$; $p(CO/H_2)= 50$ bar; T: 120°C; t: 2h; 1-Octen/Pt = 500; ^a $Sn/Pt=5$; ^b TOF in mol 1-Octen pro mol Pt pro Stunde; ^c *n:i*= *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^d Aldehydselektivität; ^e Hydrierselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Die hohe Aktivität des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit läßt sich durch dessen hohe Hydrieraktivität erklären. Lediglich ein Drittel der Aktivität fällt unter den oben gewählten Bedingungen auf die Hydroformylierung

Eine mögliche Ursache der hohen Hydrierselektivität in der Chlorostannat Schmelze liegt in der besseren H_2 -Löslichkeit der Schmelze. Daher wurde im nächsten Schritt versucht, die Hydrierung durch Verwendung einer CO haltigeren Synthesegas Mischung herabzusetzen.

Der Tabelle 33 ist zu entnehmen, daß trotz einer Mischung aus 10 bar H₂ und 40 bar CO die Hydrierselektivität in den ionischen Flüssigkeiten unverändert hoch blieb. In Methylenchlorid ist sogar eine Erhöhung der Hydrierselektivität zu beobachten. Durch den verminderten H₂-Partialdruck im Synthesegas geht jedoch die Aktivität des Katalysators verloren.

Tabelle 33: Einfluß der Synthesegaszusammensetzung (p(CO)= 40 bar; p(H₂)= 10 bar) auf die Hydroformylierung von der 1-Octen mit dem Katalysator (PPh₃)₂PtCl₂.

Versuch	Lösungsmittel	PPh ₃ /Pt	TOF [h ⁻¹] ^b	n:i ^c	S _{CO/H₂} [%] ^d	S _{H₂} [%] ^e
1	CH ₂ Cl ₂ ^a	5	64	27.3	48	52
2	4-MBP SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51	5	15	9.1	30	70
3	BMIM SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51	5	16	9.2	31	69

T: 120°C; t: 2h; 1-Octen/Pt = 500; ^a Sn/Pt=5; ^b TOF in mol 1-Octen pro mol Pt pro Stunde; ^c n:i= *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^d Aldehydselektivität; ^e Hydrierselektivität; 5 ml Lösungsmittel

Zur Verbesserung der Katalyseergebnisse bezüglich der unerwünschten Hydrierselektivität werden die Reaktionsparameter Druck und Temperatur variiert (siehe Abbildung 12).

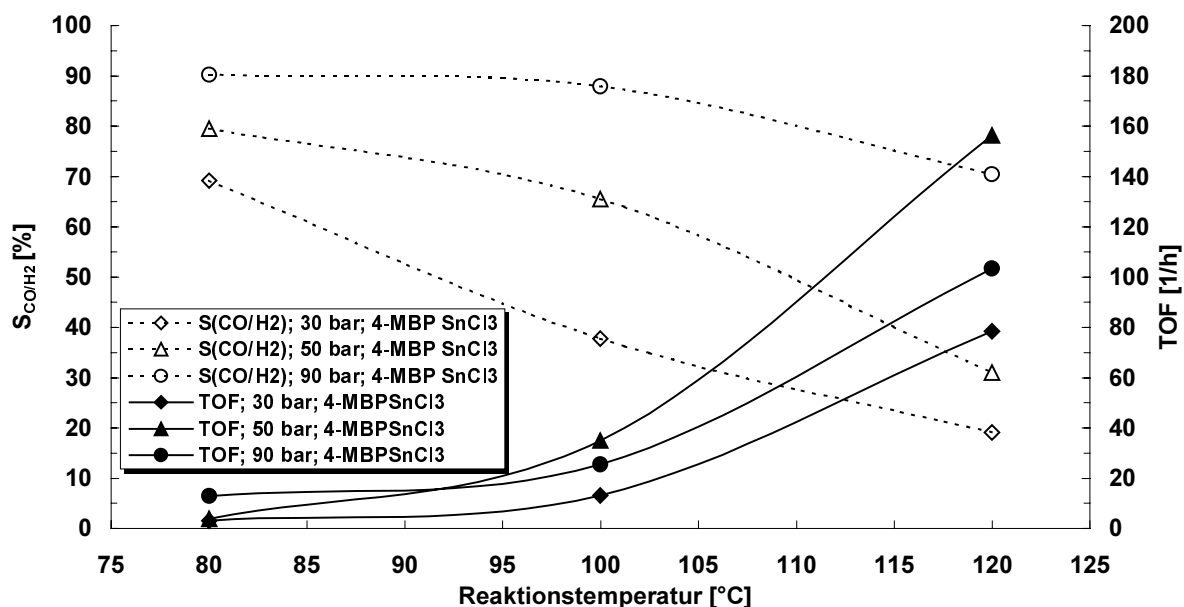


Abbildung 12: Variation der Reaktionsparameter der platinkatalysierten 1-Octen Hydroformylierung.

Der Abbildung 12 ist zu entnehmen, daß die Erhöhung des Synthesegasdruckes (offene Symbole) und die Erniedrigung der Reaktionstemperatur zur gewünschten Erhöhung der Aldehydselektivität $S_{\text{CO/H}_2}$ führt. Dies geht allerdings auf Kosten der Aktivität (schwarze Symbole), so daß eine Optimierung der Prozeßparameter eine Kompromißlösung darstellt.

Bei einem Reaktionsdruck von 90 bar werden weitere Versuche durchgeführt. Die Abbildung 13 vergleicht das Verhalten der beiden ionischen Flüssigkeiten BMIM SnCl₃ und 4-MBP SnCl₃ (beide $x(\text{SnCl}_2) = 0.51$) mit Methylenchlorid. Bemerkenswert ist dabei, daß die Aldehydselektivität (offene Symbole) in Methylenchlorid bei 90 bar mit ca. 90 % hoch und annähernd temperaturunabhängig ist, während die in BMIM SnCl₃ mit ca. 50 % deutlich niedriger und ebenfalls annähernd konstant ist. Nur die 4-MBP SnCl₃ Schmelze zeigt einen deutlichen Abfall in der Aldehydselektivität mit steigender Temperatur von 90 % bei 80 °C auf 70 % bei 120 °C. Ob die unterschiedlichen Löslichkeiten des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxid in den ionischen Flüssigkeiten als Ursache dieses Verhaltens in Betracht kommen, konnte hier nicht geklärt werden (siehe Kapitel 3.2.6). Die Unterschiede in den Aktivitäten (schwarze Symbole) sind dagegen nicht gravierend. Die Aktivitäten steigen wie erwartet mit der Temperaturerhöhung an.

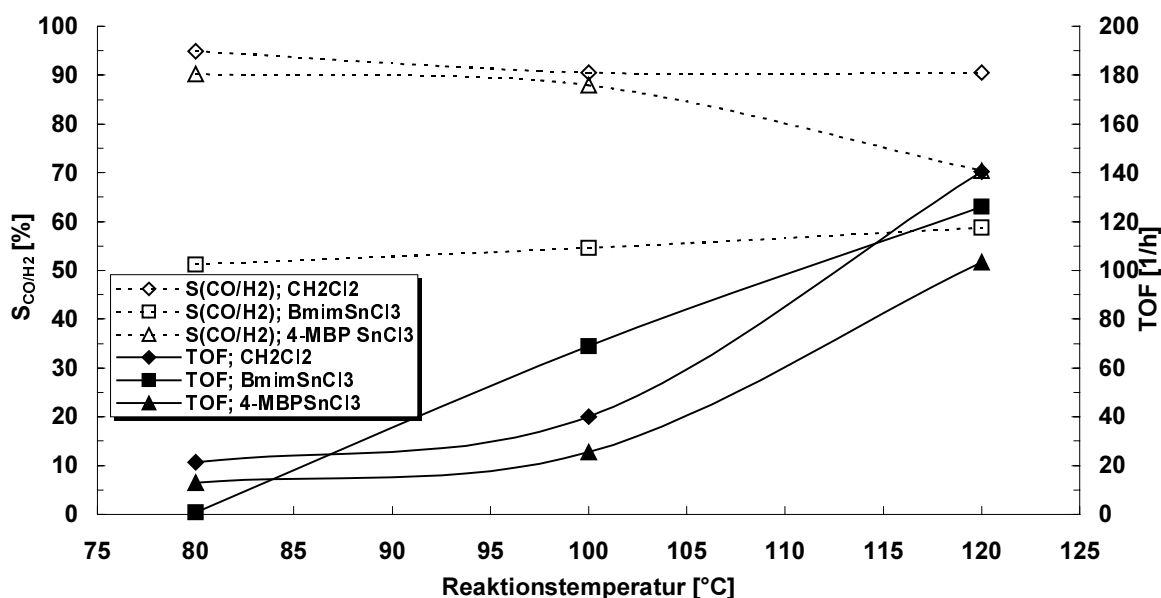


Abbildung 13: Vergleich 1-Octen Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten und in Methylenchlorid bei 90 bar Synthesegasdruck.

Die Verwendung hochselektiver SiXantphos Liganden **2** in Verbindung mit Platinkatalysatoren wird auch bei der Hydroformylierung des 1-Octens in Betracht gezogen. Die Tabelle 34 vergleicht die Hydroformylierung des 1-Octens mit dem Katalysator (SiXant)PtCl₂ im Methylenchlorid und in 4-MBP SnCl₃.

Wie bei der Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters (Kapitel 3.3.1.1) wird ein Verlust der Aktivität in ionischen Flüssigkeiten zu beobachtet, jedoch nicht bis zur vollständigen Deaktivierung. Über die Ursache dieses Verhaltens wurde schon in Kapitel 3.3.1.1 diskutiert.

Tabelle 34: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in einer ionischen Flüssigkeit und in CH₂Cl₂ mit dem Katalysator *SiXantPtCl₂*.

Versuch	Lösungsmittel	PPh ₃ /Pt	TOF [h ⁻¹] ^b	n:i ^c	S _{CO/H₂} [%] ^d	S _{H₂} [%] ^e
1	CH ₂ Cl ₂ ^a	2	408	65.8	91	9
2	4-MBP SnCl ₃ x(SnCl ₂)= 0.51	2	36	67.1	45	55

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 50 bar; T: 120°C; t: 2h; 1-Octen/Pt = 500; ^a Sn/Pt=5; ^b TOF in mol 1-Octen pro mol Pt pro Stunde; ^c n:i= *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^d Aldehydselektivität; ^e Hydrierselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Der Hauptaspekt einer Verwendung der Zwei-Phasen-Katalyse besteht in der Abtrennung der Produkte von der Katalysatorphase und in der Wiederverwendung des isolierten Katalysators. Bei den hier aufgeführten Versuchen kann die ionische Katalysatorphase nicht nochmals verwendet werden, da sich der Katalysators während der Reaktion zersetzt.

Zusammenfassend sind in Tabelle 35 die Eigenschaften der getesteten Platinkatalysatoren den gestellten Anforderungen gegenübergestellt. Ein Leaching des Katalysators ist in beiden Fällen zwar nicht zu beobachten, aber auch die Wiederverwendung der ionischen Katalysatorphase ist aufgrund der Zersetzung des Katalysators nicht möglich. Die Regioselektivität zum *n*-Aldehyd ist mit ca. 91% für (PPh₃)₂PtCl₂ hoch und mit über 98 % für (SiXant)PtCl₂ sehr hoch zu bewerten. Die Aktivitäten sind bei beiden Systemen wegen ihrer Zersetzung zu niedrig.

Tabelle 35: Eigenschaften des getestete Katalysatorsystem zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen.

Anforderung an das Katalysatorsystem	Eigenschaften des Katalysators	
	(PPh ₃) ₂ PtCl ₂	(SiXant)PtCl ₂
Zwei-Phasen-Katalyse		
ohne Katalysator-Leaching:	ja	ja
Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung:	nein	nein
Hohe Aktivität :	nein	nein
Hohe <i>n:iso</i> Regioselektivität:	ja	ja

3.3.3.2 Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung unter Verwendung neutraler und ionischer Liganden

Während im vorhergehenden Kapitel die zweiphasige Hydroformylierung des 1-Octens mit Platin/Zinn-Systemen durchgeführt wurde, kommen nun Rhodiumkatalysatoren zum Einsatz.

Da die zweiphasige, rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in den bisher literaturbekannten ionischen Flüssigkeiten prinzipiell patentrechtlich geschützt ist [134], kommt den in Kapitel 3.2.3 vorgestellten neuen ionischen Flüssigkeiten besondere Bedeutung zu.

3.3.3.2.1 Verwendung neutraler Liganden: Triphenylphosphan

Zunächst wird Triphenylphosphan (TPP bzw. PPh₃) in organischen und ionischen Reaktionsmedien eingesetzt.

In Tabelle 36 sind die Ergebnisse der Hydroformylierungen in organischen Lösungen und in neutralen ionischen Flüssigkeiten aufgeführt. Die Reaktionen liegen alle im Bereich einer TOF von 1000 h⁻¹, lediglich die Ergebnisse der beiden Versuche 4 und 6 liegen etwas darunter. Die Versuche in den organischen Lösungsmittel (1 bis 3) und der Versuch 6 in CH₃NOct₃ PhSO₃ verlaufen einphasig, während die beiden anderen Versuche (4 und 5) in

BMIM PF₆ und EMIM PhSO₃ in zweiphasigen Reaktionssystemen verlaufen (siehe dazu auch Löslichkeitsversuche in Kapitel 3.2.5)

Tabelle 36: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in *neutralen* ionischen Flüssigkeiten und in organischen Lösungsmittel mit dem Katalysatorsystem **Rh(acac)(CO)₂ + 10 eq PPh₃**.

Versuch	Lösungsmittel	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c	S _{iso-Ald.} [%] ^c	S _{Hydrier.} [%] ^d
1	CH ₂ Cl ₂	1	1062	2.7	73	27	0
2	Toluol	1	1041	2.7	73	27	0
3	1-Octen	1	1050	2.7	72	28	0
4	BMIM PF ₆	2	782	2.8	74	26	0
5	EMIM PhSO ₃	2	1030	2.7	73	27	0
6	CH ₃ NOct ₃ PhSO ₃	1	607	2.6	71	27	2

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 30 bar; T: 100°C; t: 1h; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde;

^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^c *n*- und *iso*-Aldehydselektivität; ^d Hydrierselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Die Regioselektivitäten zum *n*-Nonanal liegen in einem für Monophosphane typischen Bereich von 2.6 - 2.8. Die unerwünschte Hydrierung des 1-Octens ist vernachlässigbar gering.

Bei der Anwendung Brønsted-saurer ionischer Flüssigkeiten verliert das Katalysatorsystem allerdings sehr stark an Aktivität und Selektivität zum *n*-Nonanal (siehe Tabelle 37). Die Unterschiede in den Aktivitäten zwischen den in Tabelle 37 aufgeführten Versuchen gehen wahrscheinlich auf die verschiedenen Basenstärken der eingesetzten tertiären Aminen zurück. Außerdem führen Wägefehler bei der Herstellung der ionischen Flüssigkeiten zu unterschiedlich koordinierenden Systemen.

Tabelle 37: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in *Brønsted-sauren* ionischen Flüssigkeiten mit dem Katalysatorsystem **Rh(acac)(CO)₂ + 10 eq PPh₃**.

Versuch	Lösungsmittel	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c	S _{iso-Ald.} [%] ^c	S _{Hydrier.} [%] ^d
1	HNEt ₃ PhPO ₂ H	2	453	2.5	70	28	1
2	HNPent ₃ PhPO ₂ H	2	155	2.0	63	32	4
3	HNOct ₃ PhPO ₂ H	1	147	2.4	70	29	1
4	HNOct ₃ PhSO ₃	1	279	1.6	60	37	3

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 30 bar; T: 100°C; t: 1h; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde;

^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^c *n*- und *iso*-Aldehydselektivität; ^d Hydrierselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Die Färbung der organischen Phase läßt auf ein Katalysator-Leaching schließen. Diese Beobachtung deckt sich mit den in der Literatur dargestellten Untersuchungen von Chauvin [4].

Das Ausbluten des Katalysators hat für die Zwei-Phasen-Reaktion folgende Konsequenzen:

- Die Reaktion findet nicht nur in der ionischen Flüssigkeit statt, sondern auch in der organischen Phase.
- Im Extremfall handelt es sich in diesem Fall nicht um eine Zwei-Phasen-Reaktion, sondern nur um eine Ein-Phasen-Reaktion bei Anwesenheit einer in der Reaktionslösung unlöslichen ionischen Flüssigkeit.
- Eine vollständige Produktabtrennung vom Katalysator durch einfache Phasentrennung ist nicht möglich.
- Eine Wiederverwendung der ionischen Flüssigkeit ist nur bedingt möglich. Die Anzahl der Neueinsätze richtet sich nach der Stärke des Leachings.

3.3.3.2.2 Verwendung anionischer Liganden: Trisulfoniertes Triphenylphosphan

Aus der Publikation von Chauvin [4] ist bekannt, daß das Leaching des Katalysators durch die Verwendung eines anionischen Liganden, wie zum Beispiel des trisulfonierten Natriumsalzes des Triphenylphosphans (tppts), unterbunden werden kann. Dieser tppts Ligand wird in der wässrigen Zwei-Phasen-Hydroformylierung nach dem *Rhône-Poulenc/Ruhrchemie-Verfahren* eingesetzt.

Die Verwendung des tppts Liganden in ionischen Flüssigkeiten führt allerdings wie schon berichtet in der 1-Penten Hydroformylierung zu einer niedrigeren Aktivität im Vergleich zum Triphenylphosphan. Die Tabelle 38 zeigt die Ergebnisse unter Verwendung dieses Katalysatorsystems bei der 1-Octen Hydroformylierung. Während im wässrigen *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren* die *n:iso* Selektivität zum *n*-Butyraldehyd bei 19 liegen soll [2,3], liegt sie bei der Hydroformylierung zum *n*-Nonanal im organischen und ionischen Medium nur bei 2.6. Vermutlich spielt die Solvation des Liganden im wässrigen Medium eine entscheidende Rolle für die hohe Regioselektivität des Katalysatorsystems. Die Rezyklierbarkeit der ionischen Katalysatorlösung ist allerdings gegeben (Versuch 3 und 3.1).

Tabelle 38: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in *neutralen* ionischen Flüssigkeiten und in Toluol mit dem Katalysatorsystem **Rh(acac)(CO)₂ + Natppts**.

Versuch	Lösungsmittel	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b
1	Toluol	1	44	2.6
2	BMIM PF ₆	2	98	2.6
3	EMIM PhSO ₃	2	92	2.5
3.1 Rez.	EMIM PhSO ₃	2	111	2.5

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 30 bar; T: 100°C; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel.

Im Hinblick auf die Anforderungen, die in dieser Arbeit an das Katalysatorsystem gestellt werden, lassen sich die Ergebnisse der verwendeten Rh/PPh₃ und Rh/tppts Katalysatorsysteme für die 1-Octen Hydroformylierung in Tabelle 39 zusammenfassen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der von Chauvin [4] durchgeführten 1-Penten Hydroformylierung.

Tabelle 39: Eigenschaften des getestete Katalysatorsystem zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen.

Anforderung an das Katalysatorsystem	Eigenschaften des Katalysators	
	Rh/PPh ₃	Rh/tppts
Zwei-Phasen-Katalyse		
ohne Katalysator-Leaching:	nein	ja
Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung:	nein	ja
Hohe Aktivität :	ja	nein
Hohe <i>n:iso</i> Regioselektivität:	nein	nein

Zur Unterbindung des Katalysator-Leachings in ionischen Flüssigkeiten lassen sich zwei Möglichkeiten nennen:

1. Die Verwendung von Katalysatorsystemen, die *in situ* einen ionischen Übergangszustand durchlaufen,
2. Die Verwendung von ionischen Liganden, die den Katalysatorkomplex in den ionischen Flüssigkeiten verankern.

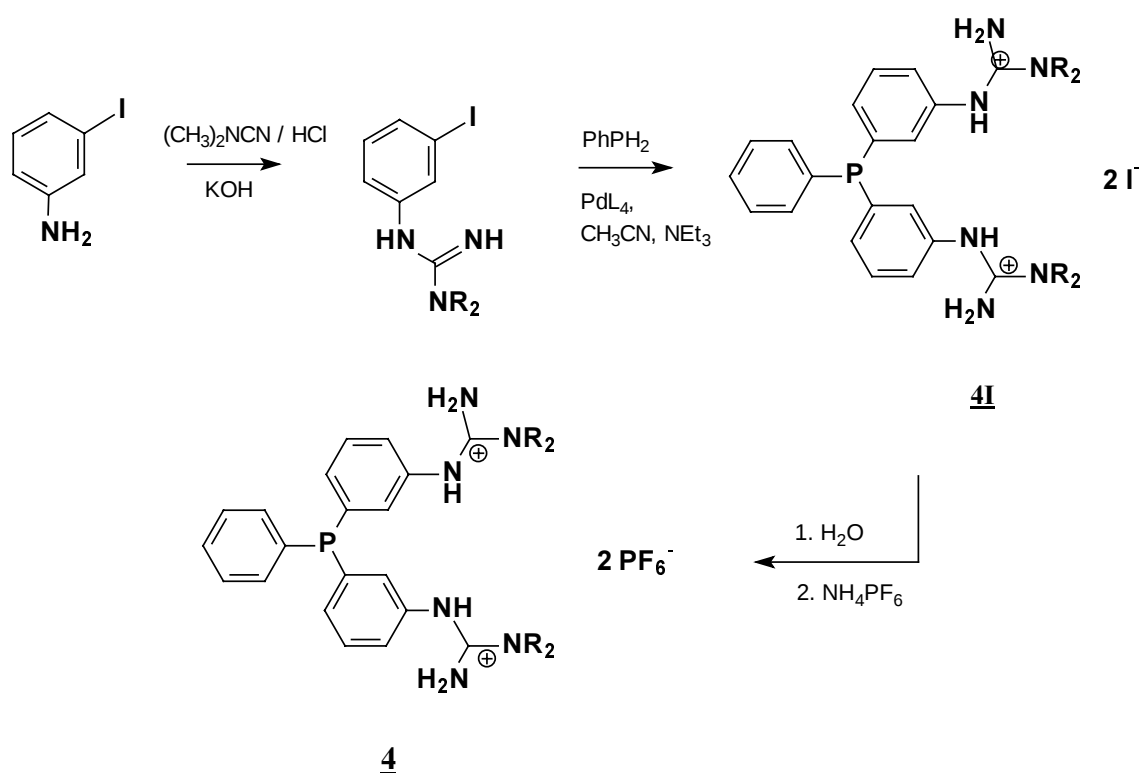
Zu der erst genannten Gruppe zählt das in dieser Arbeit eingesetzte Platin/Zinn Katalysatorsystem, daß wie in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben einen ionischen Übergangszustand durchläuft.

Neben der bereits in der Literatur erwähnten Möglichkeit der Anwendung anionischer Liganden ist es naheliegend, auch kationische Liganden in ionischen Flüssigkeiten einzusetzen. Der Unterschied zwischen diesen beiden ionischen Liganden kann in deren Einfluß auf die Elektronendichte am koordinierenden Phosphor liegen.

Die Verwendung von kationischen Liganden zur Fixierung ionischer Komplexe in ionischen Flüssigkeiten wird im folgenden Kapitel aufgegriffen.

3.3.3.2.3 Verwendung einzähniger kationischer Liganden: Phenyl[bis-(N,N-dimethyl-guanidinium-phenyl)]phosphan-bis(hexafluorophosphat)

Die Synthese dieses Monophosphan-Liganden wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. Stelzer, BUGH Wuppertal, wie in Schema 32 dargestellt, bis zur Stufe des Phenyl[bis-(N,N-dimethyl-guanidinium-phenyl)]phosphan-diiodid **4I** durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt*. In einer weiteren Reaktion erfolgte der Austausch des Anions durch Fällung des PF₆⁻-Salzes aus einer wässrigen Lösung.



Schema 32: Syntheseroute des Phenyl[bis-(N,N-dimethyl-guanidinium-phenyl)]phosphan-bis(hexafluorophosphat) **4**.

Bei diesem Liganden handelt es sich um ein Triphenylphosphan, das an zwei Phenylgruppen in *meta*-Stellung eine kationsche Guanidinium-Gruppe trägt.

In Tabelle 40 sind die Ergebnisse der Hydroformylierungsversuche mit dem Liganden **4** in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten aufgeführt. Dabei ist auffallend, daß die

* Herrn Prof. Dr. O. Stelzer sei an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellte Verbindung gedankt.

Hydroformylierung in der Benzoat-Schmelze nicht möglich ist (Versuch 8). Die Ursache dieser Deaktivierung kann nicht erklärt werden.

Tabelle 40: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit dem Katalysatorsystem $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \underline{4}$.

Versuch	Lösungsmittel	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c	S _{iso-Ald.} [%] ^c	S _{Hydrier.} [%] ^d
1	MMIM CH ₃ SO ₄	2	271	2.4	69	28	3
2	EMIM PhSO ₃	2	266	2.5	71	28	1
3	BMIM PF ₆	2	276	2.0	59	29	8
4	BMIM BF ₄	2	317	2.6	74	26	0
5	HMIM BF ₄	2	381	2.3	68	32	0
6	OMIM BF ₄	2	520	1.6	61	39	0
7	CH ₃ NOct ₃ PhSO ₃	1	610	2.1	65	33	0
8	EMIM PhCO ₂	2	----	----			

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 30 bar; T: 100°C; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^c *n*- und *iso*-Aldehydselektivität; ^d Hydrierselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Wie schon in Kapitel 3.2.5 beschrieben, hängt die Löslichkeit des 1-Octens von der Struktur des Kations einer ionischen Flüssigkeit ab. Mit Verlängerung der Alkylketten des Kations erhöht sich der Anteil an gelöstem 1-Octens schrittweise bis es schließlich vollständig löslich ist (CH₃NOct₃ PhSO₃). Die Ergebnisse in Tabelle 40 zeigen deutlich, daß mit der Erhöhung der Löslichkeit durch Verlängerung der Alkylkette von C₁ (MMIM⁺, Versuch 1) über C₈ (OMIM⁺, Versuch 6) bis (C₈)₃ (CH₃NOct₃⁺, Versuch 7) auch die katalytische Aktivität des Systems steigt. Die Reaktion scheint aufgrund dieser Ergebnisse stoffübergangslimitiert zu sein.

Die erreichten *n:iso* Regioselektivitäten mit Ligand 4 dieses Katalysatorsystems liegen in dem schon für Monophosphane erwähnten typischen Bereich von 2.4 bis 2.6. Ein Einfluß auf die Regioselektivität durch die Einführung der Guanidinium-Gruppe in das Triphenylphosphan ist nicht zu beobachten.

Tabelle 41 vergleicht die Ergebnisse die mit den Liganden 4 und tppts erzielt wurden. Die Aktivität des Katalysatorsystems Rh/4 liegt deutlich höher als bei Rh/tppts.

Tabelle 41: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung mit tppts und **4** in ionischen Flüssigkeiten.

Versuch	Lösungsmittel	Ligand	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b
1	BMIM PF ₆	4	2	276	2.0
2	BMIM PF ₆	tppts	2	98	2.6
3	EMIM PhSO ₃	4	2	266	2.5
4	EMIM PhSO ₃	tppts	2	92	2.5

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 30 bar; T: 100°C; t: 1h; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde;

^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel.

Die Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung ist ein wichtiger Aspekt, der an dieser Stelle beim Einsatz von **4** untersucht wird. Durch den ionischen Charakter, den der Katalysator in seiner Ligandensphäre besitzt, sollte sich der Katalysator bevorzugt in der ionischen Phase aufhalten und nicht in die organische Phase diffundieren. Eine Färbung der organischen Phase ist nicht zu beobachten. Eine quantitative Bestimmung der Menge an ausgebluteten Katalysator, etwa durch Röntgenfluoreszenz, war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die Menge an Katalysator in der organischen Phase über ³¹P-NMR zu bestimmen scheitert an der zu hohen Nachweisgrenze für Phosphor-Kerne. Da allerdings schon geringe Mengen des Katalysators in der organischen Phase zu deren Färbung führt, ist die optische Begutachtung ein erster qualitativer Anhaltspunkt für die Menge an ausgeblutetem Katalysator.

Tabelle 42: Rezyklierungsversuche mit Rh(acac)(CO)₂ + **4**.

	MMIM	CH ₃ SO ₄	EMIM	PhSO ₃ ^a	BMIM	PF ₆	BMIM	BF ₄	HMIM	BF ₄	OMIM	BF ₄	CH ₃ NOct ₃	PhSO ₃ ^b
Nr.	TOF	n:i	TOF	n:i	TOF	n:i	TOF	n:i	TOF	n:i	TOF	n:i	TOF	n:i
	[h ⁻¹]		[h ⁻¹]		[h ⁻¹]		[h ⁻¹]		[h ⁻¹]		[h ⁻¹]		[h ⁻¹]	
0	271	2.4	266	2.5	276	2.0	317	2.6	381	2.3	520	1.6	610	2.1
1	131	2.6	241	2.6	313	0.9	179	2.6	275	2.1	248	2.0	617	2.6
2	95	2.3	191	2.6	330	1.7	26	2.6	326	2.0	105	2.4	87	2.6
3			181	2.6	309	1.8							46	2.7
4			162	2.7	242	1.8							35	2.7

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 30 bar; T: 100°C; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^a fest/flüssig Trennung; ^b destillative Trennung; 5 ml Lösungsmittel.

Die Tabelle 42 zeigt die Ergebnisse der Rezyklierungsversuche. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgt:

- bei der fest/flüssig Mischung (Versuch in EMIM PhSO₃) durch Dekantieren der flüssigen organischen Phase bei Raumtemperatur,
- bei der einphasigen Reaktionsmischung (CH₃NOct₃ PhSO₃) destillativ,
- bei den flüssig/flüssig Mischungen durch Phasentrennung mittels einer Stahlkanüle bei Raumtemperatur

Da die Trennvorgänge aus technischen Gründen nicht unter Schutzgas Atmosphäre durchgeführt werden konnten und es bei jedem Trennvorgang zu einem Verlust an ionischer Katalysatorlösung kommt, sollte dies bei der Analyse der Ergebnisse in Tabelle 42 berücksichtigt werden.

Tendenziell ist eine Wiederverwendung der ionischen Katalysatormischung bei Verwendung des Liganden **4** möglich. Allerdings nimmt die katalytische Aktivität (in den meisten Fällen), unter Berücksichtigung der Aufarbeitungsmethode, nach jedem Zyklus etwas ab. Lediglich bei den Versuchen in BMIM PF₆ konnte die Katalysatorlösung viermal ohne erkennbaren Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Einsatz des kationischen Liganden **4** im Vergleich zum anionischen Liganden tppts zu einer erheblichen Steigerung der katalytischen Aktivität führt. Ein Leaching ist nicht zu beobachten. Einen Einfluß auf die *n:iso* Selektivität durch die Einführung der Guanidinium Funktion ist nicht zu erkennen. Die Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung ist im Rahmen der Trennmethode durchführbar.

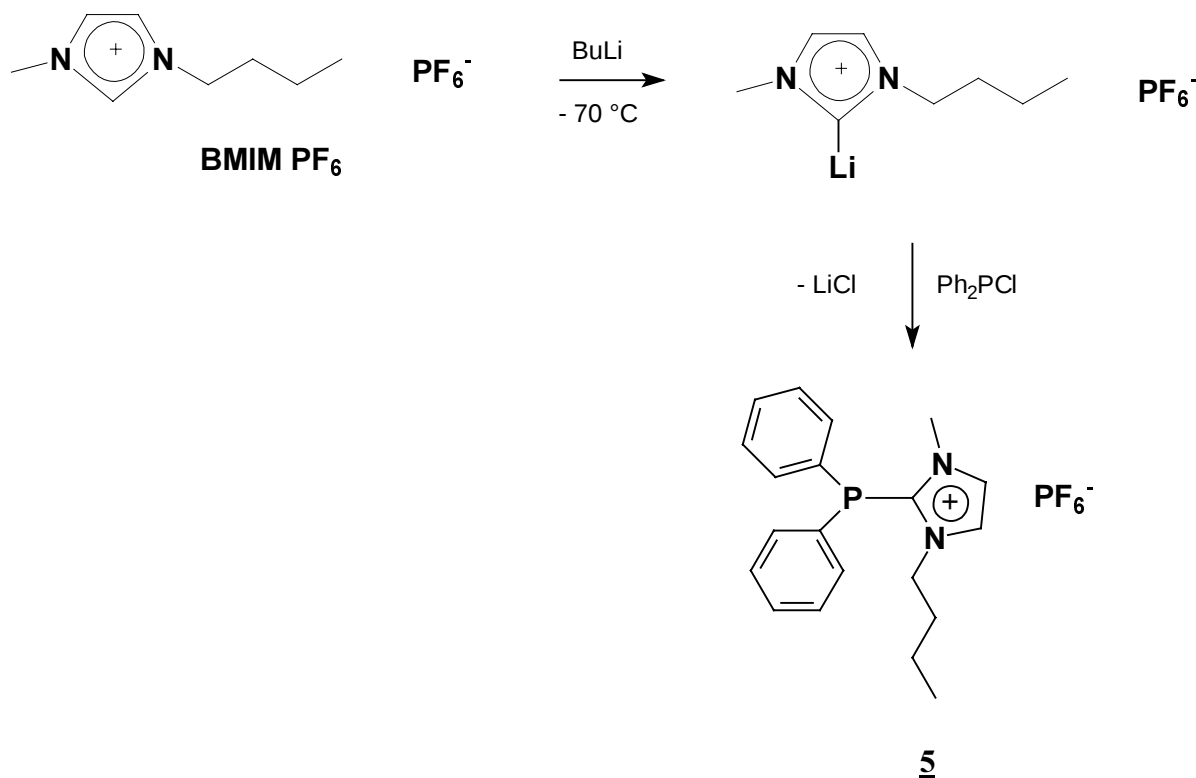
Tabelle 43: Eigenschaften des getesteten Katalysatorsystems zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen.

Anforderung an das Katalysatorsystem	Eigenschaften des Katalysators	
	Rh/ <u>4</u>	Rh/tppts
Zwei-Phasen-Katalyse		
ohne Katalysator-Leaching:	ja	ja
Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung:	ja	ja
Hohe Aktivität :	ja	nein
Hohe <i>n:iso</i> Regioselektivität:	nein	nein

Der Ligand **4** stellt folglich eine verbesserte Alternative zum anionischen Liganden tppts dar (siehe Tabelle 43).

3.3.3.2.4 Verwendung einzähniger kationischer Liganden: 2-Diphenylphosphino-N-butyl-N'-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat

Die Synthese dieses Monophosphan Liganden wurde von K. Kottsieper aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. O. Stelzer, BUGH Wuppertal, wie in Schema 33 dargestellt, durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt*.



Schema 33: Syntheseroute des 2-Diphenylphosphino-N-butyl-N'-methyl-imidazolium-hexafluorophosphats **5**.

Bei diesem Liganden handelt es sich um ein einfaches Monophosphan, welches mit einer Imidazolium-Gruppe als kationische Gruppe substituiert wurde.

Tabelle 44 stellt die Resultate der 1-Octen Hydroformylierung in BMIM PF₆ und Methylenchlorid mit dem Liganden **5** gegenüber.

* Herrn Prof. Dr. O. Stelzer und Herrn K. Kottsieper sei an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellte Verbindung gedankt.

Tabelle 44: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in BMIM PF₆ und CH₂Cl₂ mit dem Katalysatorsystem Rh(acac)(CO)₂ + 5.

Versuch	Lösungsmittel	p(CO/H ₂) bar	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b
1	BMIM PF ₆	10	2	31	3.0
2	CH ₂ Cl ₂	10	1	23	3.2
3	BMIM PF ₆	30	2	552	1.1
4	CH ₂ Cl ₂	30	1	368	2.6

CO/H₂=1; T: 100°C; t: 1h; L/Rh=2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel.

Dabei zeigt sich, daß das Katalysatorsystem im ionischen Lösungsmittel BMIM PF₆ eine erhöhte Aktivität gegenüber Methylenchlorid aufweist. Die typische *n:iso* Selektivität eines Monophosphan Liganden von 2.4 bis 2.7 geht dabei allerdings etwas verloren. Durch Erniedrigung des Synthesegasdruckes erreicht man *n:iso* Selektivitäten von 3.0 bis 3.2, allerdings auf Kosten einer drastischen Aktivitätsverringern.

Auch mit diesem Liganden werden, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, Rezyklierungsversuche durchgeführt (siehe Tabelle 45).

Tabelle 45: Rezyklierungsversuche mit Rh(acac)(CO)₂ + 5.

Nr.	p(CO/H ₂): 30 bar		p(CO/H ₂): 10 bar	
	TOF [h ⁻¹]	n:i	TOF [h ⁻¹]	n:i
0	552	1.1	31	3.0
1	752	1.3	48	2.8
2	621	1.6	49	2.6
3	404	1.8	38	2.5
4	119	2.6	13	3.0
5	41	3.0		
6	52	2.8		

CO/H₂=1; T: 100°C; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel.

Ähnlich wie bei den Rezyklierungsversuche mit dem Guanidinium-phosphan Liganden **4** läßt sich die ionische Katalysatorlösung mehrmals wieder einsetzen. Interessanterweise steigt die Aktivität sogar beim ersten Rezyklierungsversuch an. Vermutlich durchläuft der Katalysator-komplex eine längere Präformationsphase beim Startversuch und entfaltet erst später seine Aktivität, so daß die TOF über die gesamte Reaktionszeit kleiner ausfällt. Nach der ersten Rezyklierung ist allerdings ein Abfall der Aktivität nach jedem Zyklus erkennbar.

Eine optische Begutachtung der organischen Phase zeigt eine leichte Färbung. Das deckt sich auch mit der Auswertung des GC-Analyse. Dort finden sich nämlich im Bereich der Hochsieder undefinierbare Peaks, die sonst nur auftreten, wenn sich die ionische Flüssigkeit BMIM PF₆ in der organischen Probe befinden. Da auch der Ligand auf BMIM-Basis aufgebaut ist, ist daher ein langsames Ausbluten zu vermuten.

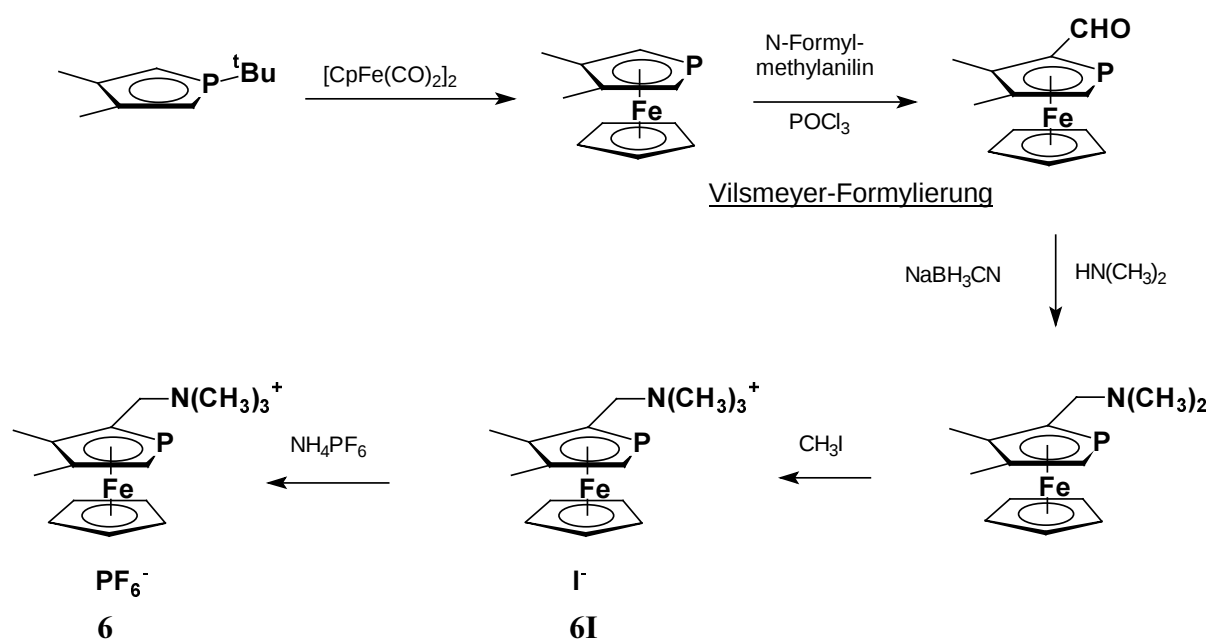
Die Anwesenheit nur einer kationischen Gruppe pro Ligand scheint in **5** nicht ausreichend zu sein, um ein Ausbluten des Katalysators vollständig zu verhindern. Daher entspricht der Ligand nicht allen Anforderungen, die im Rahmen der Zielsetzung dieser Arbeit gestellt werden (siehe Tabelle 46).

Tabelle 46: Eigenschaften der getestete ionischen Monophosphate zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen im Vergleich.

Anforderung an das Katalysatorsystem	Eigenschaften des Katalysators Rh/ 5
Zwei-Phasen-Katalyse	
ohne Katalysator-Leaching:	nein
Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung:	bedingt
Hohe Aktivität :	ja
Hohe <i>n:iso</i> Regioselektivität:	nein

3.3.3.2.5 Verwendung einzähniger kationischer Liganden: 2-[(Trimethyl-ammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-hexafluorophosphat

Die Synthese dieses Monophosphan Liganden, wie in Schema 34 dargestellt, wurde bis zur Stufe des 2-[(Trimethyl-ammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-iodid **6I** von Priv. Doz. Dr. C. Ganter, Anorganische Chemie RWTH Aachen, durchgeführt und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt*. Anschließend erfolgte der Austausch des Anions durch Fällung des PF_6^- -Salzes aus einer wässrigen Lösung.



Schema 34: Syntheseroute des 2-[(Trimethyl-ammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-hexafluorophosphat **6**.

Bei diesem Liganden handelt es sich um ein mit einer Ammoniumgruppe substituiertes Phosphaferrocen, dessen Eignung als Ligand in der Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten getestet wird.

In Tabelle 47 sind die Ergebnisse der Hydrofomylierungsreaktionen in BMIM PF_6 und Methylenchlorid aufgeführt. Die Aktivitäten diese Katalysatorsystems liegen im Bereich des

* Herrn Priv. Doz. Dr. C. Ganter sei an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellte Verbindung gedankt.

tppts-Liganden, die *n:iso* Selektivitäten im typischen Bereich der Monophosphane von 2.6. Bezüglich der Aktivität und *n:iso* Selektivität lassen sich durch die Verwendung dieses Liganden keine Verbesserung gegenüber den vorhergehenden Liganden **4** und **5** erzielen.

Tabelle 47: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in BMIM PF₆ und CH₂Cl₂ mit dem Katalysatorsystem Rh(acac)(CO)₂ + **6**.

Versuch	Lösungsmittel	Lig./Rh	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b
1	BMIM PF ₆	2	2	33	2.7
2	CH ₂ Cl ₂	2	1	66	2.6
3	BMIM PF ₆	4	2	55	2.7

CO/H₂=1; T: 100°C; t: 1h; L/Rh=2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel.

Die Rezyklierung des ionischen Katalysatormediums mit dem Ammonium-Phosphaferrocen Liganden **6** nach der in den vorhergehenden Kapitel beschriebenen Methode ist auch nur bedingt möglich, da die Aktivität bereits nach dem ersten Rezyklierungsversuch vollständig erlischt. Dabei ist eine deutliche Färbung der organischen Lösung zu beobachten. Dies lässt auf ein Ausbluten des Katalysators deuten. Die Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen, die bei der Verwendung des Imidazolium-Phosphan **5** gemacht wurden. Eine kationische Gruppe pro Ligand ist in diesem Fall offensichtlich zu wenig ist für eine vollständige Verhinderung des Katalysator-Leaching.

Tabelle 48: Rezyklierungsversuche mit Rh(acac)(CO)₂ + **6**.

Nr.	Lig./Rh=2		Lig./Rh=4	
	TOF [h ⁻¹]	n:i	TOF [h ⁻¹]	n:i
0	33	2.7	55	2.7
1	17	3.2	43	3.0
2	----		----	

CO/H₂=1; T: 100°C; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; 5 ml Lösungsmittel.

Tabelle 49 faßt die Eigenschaften dieses Ligandensystems noch einmal im Überblick zusammen.

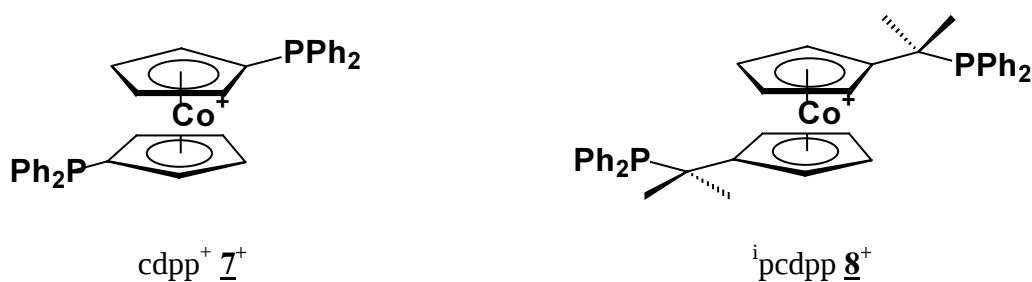
Tabelle 49: Eigenschaften des getestete Katalysatorsystem zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen.

Anforderung an das Katalysatorsystem	Eigenschaften des Katalysators Rh/ <u>6</u>
Zwei-Phasen-Katalyse ohne Katalysator-Leaching:	nein
Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung:	nein
Hohe Aktivität :	nein
Hohe <i>n:iso</i> Regioselektivität:	nein

In den bisher durchgeführten Versuche konnten mit Monophosphanen keine hohen *n:iso* Regioselektivitäten erzielt werden (siehe Tabelle 49). Hohe Aktivitäten konnten mit den kationischen Liganden 5 und 6 erzielt. Die beiden Arbeitsgruppen um Casey [82 a und b] und van Leeuwen und [82 c] konnten zeigen, daß der Einsatz von Diphosphanliganden mit Bißwinkel um 120° zu hohen *n:iso*-Regioselektivitäten führen. Da diese meistens aus sehr unpolaren Gruppen bestehen, sollten sie eine ionische Gruppe, bevorzugt eine kationische Gruppe, besitzen, um ausreichend in ionischen Flüssigkeiten löslich zu sein. Daher werden im folgenden Kapitel kationische Diphosphan-Liganden eingesetzt.

3.3.3.2.6 Verwendung zweizähniger kationischer Liganden: 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium-Salze und seine Derivate

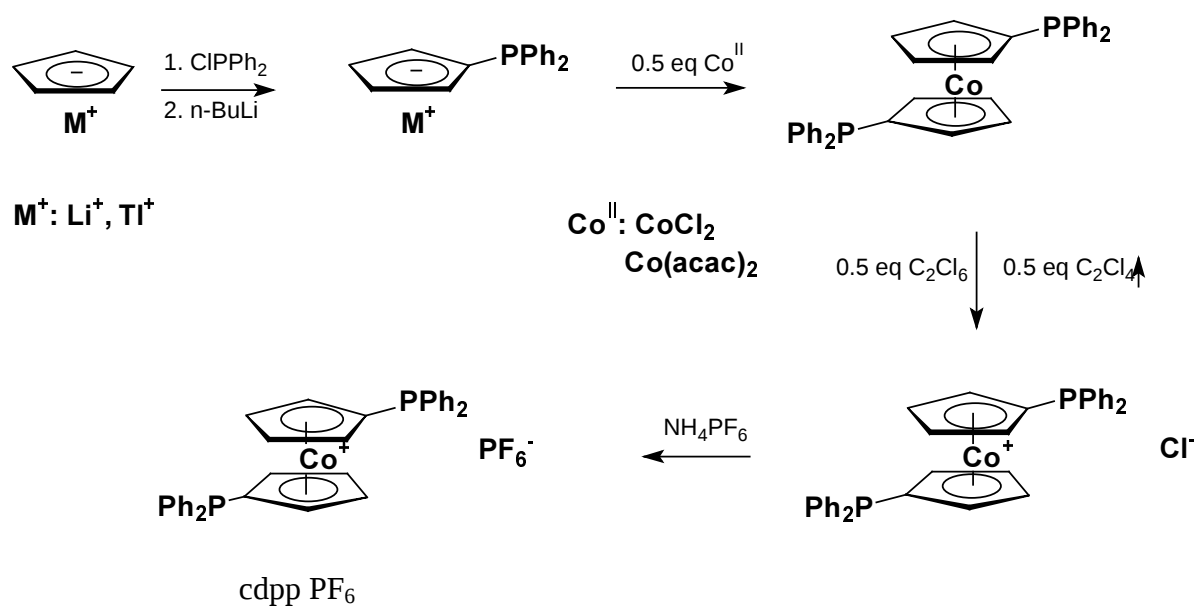
1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium-Salze und ihre Derivate (siehe Schema 35) sind interessante Liganden für die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten.



Schema 35: 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium $\text{cdpp}^+ \underline{7}^+$ und 1,1'-Bis[1-methyl-1-(diphenylphosphino)ethyl]cobaltocenium $\text{i pcdpp } \underline{8}^+$.

Die Liganden wurden von C. Brasse (Arbeitskreis Prof. A. Salzer, Anorganische Chemie, RWTH Aachen) nach Schema 36 dargestellt*.

* Herrn Prof. Dr. A. Salzer und Frau C. Brasse sei an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellten Liganden gedankt.



Schema 36: Syntheseroute des 1,1'-Bis(diphenyl-phosphino)cobaltocenium cdpp PF₆ **7** PF₆.

Bei den Cobaltocenium-Liganden **7** und **8** handelt es sich chelatisierende Diphosphane. Beim cdpp PF₆ **7** sind die beiden Diphenylphosphangruppen über ein starres Cobaltocenium-Rückgrat verbunden sind. Diese Rigidität des Liganden sollte den sterischen Anspruch des Katalysatorsystems erhöhen, so daß dieser, wie die Vorversuche von C. Brasse und der *Celanese AG* zur Hydroformylierung von 1-Hexen in Tabelle 50 zeigen, bevorzugt in *n*-Position hydroformyliert [144].

Der ⁱpcdpp PF₆ Ligand **8** besitzt zwischen den Phosphangruppen und dem Cobaltocenium Gerüst eine *iso*-Propylgruppe. Dadurch wird die Flexibilität des Diphosphans erhöht und der sterische Anspruch geht verloren. Die Vorversuche belegen das durch die gemessenen Regioselektivitäten, die im Vergleich zum cdpp PF₆ deutlich kleiner sind.

Tabelle 50: Versuchsergebnisse von C. Brasse und der *Celanese AG* zur Hydroformylierung von 1-Hexen mit Cobaltocenium-Liganden und PPh_3 als Vergleich [144].

Versuch	Ligand	Umsatz [%]	n:i	$S_{n\text{-Ald}}$ [%]
1	cdppBF_4 ¹	73	11.5	92
2	PPh_3 ¹	8	2.8	74
3	$\text{i}^{\text{pcdppPF}}_6$ ²	21	2.3	69
4	cdppNO_3 ³	18	1.9	65

¹ Lig./Rh: 50, $\text{CO:H}_2=1:1$, p: 25 bar, T: 120°C, t: 3h, S/Rh (Rh-2-EH): 50.000, LM: Aceton² Lig./Rh: 15, $\text{CO:H}_2=1:1$, p: 25 bar, T: 125°C, t: 4h, S/Rh (Rh-2-EH): 50.000, LM: Aceton³ Lig./Rh: 4, $\text{CO:H}_2=1:1$, p: 25 bar, T: 125°C, t: 3h, S/Rh (Rh-acetat): 33.333, LM: Wasser

Der Vorversuch 4 zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Hexen in Wasser zeigt, daß sich nach Ende der Reaktion der Katalysator zum größeren Teil in der organischen Phase befindet. Der Vorteil der Zweiphasenkatalyse, die einfache Abtrennung der Produkte von der Katalysatorlösung, kommt somit nicht zum Tragen.

Die Ergebnisse dieser Vorversuche ermutigten zum Einsatz dieser Liganden in ionischen Flüssigkeiten. Die Tabelle 51 und die Tabelle 52 zeigen die Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Octen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten.

Tabelle 51: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten; Katalysator $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \text{i}^{\text{pcdpp PF}}_6$.

Versuch	Lösungsmittel	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	$S_{n\text{-Ald}}$ [%] ^c
1	BMIM PF_6	2	557	2.7	73
2	EMIM PhSO_3	2	636	2.7	73
3	$\text{MeNOct}_3\text{PhSO}_3$	1	469	2.3	70

$\text{CO:H}_2=1$; $p(\text{CO:H}_2)=30$ bar; T: 100°C; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^c *n*-Aldehydselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Die Aktivität des Katalysatorsystems mit $\text{i}^{\text{pcdpp PF}}_6$ ist in den polareren Imidazoliumsalzen BMIM PF_6 und EMIM PhSO_3 höher als in $\text{CH}_3\text{NOct}_3\text{PhSO}_3$ (siehe Tabelle 51). Dies ist insofern erstaunlich, als in dem einphasigen System eine effektivere Durchmischung erwartet

werden könnte. Eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf einen Anioneneffekt zurückzuführen, ist anhand der experimentellen Daten nicht möglich. Zwar ist das PF_6 -Anion weniger zur Koordination und damit zu Wechselwirkungen mit der aktiven Katalysatorspecies befähigt als das Benzolsulfonat. Da die Aktivität des $^i\text{pcdpp}$ -Rh-Katalysators in EMIM PhSO_3 aber höher ist als in BMIM PF_6 , kann dies nicht als Grund angesehen werden. Die Regioselektivitäten von 2.3 bis 2.7 sind mit denen der Vorversuche übereinstimmend und liegen im Bereich der Monophosphane.

Tabelle 52: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten; Katalysator $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \text{cdpp PF}_6$.

Versuch	Lösungsmittel	Reaktion n-phasig	TOF [h^{-1}] ^a	n:i ^b	$S_{n\text{-Ald.}}$ [%] ^c
1	BMIM PF_6	2	727	8.0	89
2	EMIM PhSO_3	2	514	3.4	77
3	$\text{CH}_3\text{NOct}_3\text{PhSO}_3$	1	825	5.1	84

$\text{CO}/\text{H}_2=1$; $p(\text{CO}/\text{H}_2)=30$ bar; T: 100°C ; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; ^c *n*-Aldehydselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Bei Verwendung des cdpp PF_6 -Liganden ist genau der entgegengesetzte Effekt zu beobachten (Tabelle 52). Die Aktivität ist in $\text{CH}_3\text{NOct}_3\text{PhSO}_3$ am höchsten, die Selektivität in der BMIM-Schmelze mit dem schwach koordinierenden PF_6 -Anion. Die Ergebnisse in EMIM PhSO_3 sind mit den bisher genannten Argumenten nicht zu erklären. Die Regioselektivität des cdpp PF_6 liegt vor allem in BMIM PF_6 deutlich über der des $^i\text{pcdpp PF}_6$ und stimmt mit den Vorversuchen überein.

Die Gründe für die Unterschiede der beiden Cobaltocenium Liganden bezüglich ihrer Aktivität und Regioselektivität sind sicherlich sowohl auf elektronische Faktoren als auch auf die unterschiedliche Geometrie des Liganden und damit des aktiven Katalysatorkomplexes zurückzuführen. Durch die Alkylbrücke zwischen Cyclopentadienyl-ligand und Phosphan im $^i\text{pcdpp}$ -Liganden wird der Einfluß des zentralen Cobalts auf die Phosphane reduziert und diese kommen in ihren elektronischen Eigenschaften denen eines Diarylalkylphosphins näher; die Regioselektivität der Reaktion nimmt deutlich ab.

Neben elektronischen Faktoren können aber auch sterische Effekte zum Tragen kommen. So kamen in den letzten Jahren vor allem sterisch anspruchsvolle Phosphite und Phosphinite in der Hydroformylierung von terminalen Olefinen erfolgreich zum Einsatz und van Leeuwen et al. beschreiben eindrucksvoll, welche Bedeutung der Bißwinkel der zweizähligen Liganden auf die Regioselektivität der Reaktion hat [54].

Der ⁱpcdpp-Ligand weist durch seine Isopropylbrücke eine höhere Flexibilität auf als cdpp PF₆, was möglicherweise dazu führt, daß keine bestimmte Koordination in einem Rhodium-Zweikernkomplex bevorzugt wird.

Für beide Liganden wird eine Verbesserung der Ergebnisse mit niedrigeren Synthesegasdrücken erzielt (vgl. Tabelle 53).

Tabelle 53: Variation der Reaktionsbedingungen mit cdppPF₆ in BMIMPF₆.

Temperatur	10 bar			30 bar		
	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c
80°C	125	10.9	92	173	8.8	90
100°C	810	16.2	94	727	8.0	89
120°C	722	3.3	77	878	10.0	91

CO/H₂=1; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/*iso*-Nonanal; ^c *n*-Aldehydselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Wie Tabelle 53 zeigt, ist die Regioselektivität der Reaktion in geringen Maße von Druck und Temperatur abhängig, lediglich der Wert für 10 bar, 120°C fällt aus dem Rahmen. Die Ursache für die zu beobachtende thermische Labilität bei niedrigen Drücken konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. IR-spektroskopische Untersuchungen der Katalysatorphase auf mögliche Zersetzungsprodukte der Liganden wie beispielsweise Halbsandwich-carbonylkomplexe [145] waren wenig aufschlußreich, da die Katalysatorkonzentration zu gering ist und die Signale durch die starken Banden des Lösungsmittels überlagert werden.

Die Aktivität des Systems ist bei 80°C deutlich geringer als bei 100° und 120°C, wo sie weitgehend unabhängig vom Druck zu sein scheint. Mit 94% erreicht die Selektivität bei 100°C und 10 bar ein Maximum.

Eine Variation des Gegenions des Liganden ist für eine Anwendung in ionischen Flüssigkeiten nicht sinnvoll, da der aktive Katalysatorkomplex aus Ligand und Metallvorstufe *in situ* in einer ionischen Umgebung erzeugt wird und die Katalysatorkonzentration und damit die Konzentration des Ligandgegenions im Vergleich zu der des Lösungsmittels sehr gering ist. Daher wird die Variation des Gegenions im Zwei-Phasen-System mit Nitromethan durchgeführt (siehe Tabelle 54).

Ein Einfluß des Gegenions ist in diesem System nicht zu beobachten. Die Verwendung des schwach koordinierenden Hexafluorophosphats oder des Hexafluoroantimonats bewirken keinen nennenswerten Unterschied. Das Nitrat, das zu stärkerer Koordination fähig ist, zeigt etwas geringere Regioselektivität und Aktivität.

Tabelle 54: Einfluß der Gegenionen des cdpp^+ -Liganden auf Aktivität und Selektivität

<i>Ligand</i>	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c
cdpp PF ₆	1044	14.0	93
cdpp SbF ₆	929	14.7	94
cdpp NO ₃	778	10.4	91

Reaktionsbedingungen: Lig./Rh: 2, CO:H₂=1:1, p(CO/H₂):30 bar, t:1h, T:100°C, 1-Octen/Rh: 1000, 5 ml CH₃NO₂; 5 ml Lösungsmittel.

Das Potential der Cobaltoceniumliganden für die Hydroformylierung von 1-Octen wird durch den Vergleich mit anderen Phosphanen eindrucksvoll belegt (siehe Tabelle 55 und Abbildung 14).

Tabelle 55: Verschiedene Phosphanliganden im Vergleich

Ligand	Druck [bar]	CH ₃ NO ₂			BMIMPF ₆		
		TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c
PPh ₃	30	894	2.3	69	782	2.8	74
	10	615	2.8	74	426	2.6	72
DPPE	30	9	1.5	60	219	2.9	74
	10	23	1.1	53	35	3.0	75
dppf	30	1106	2.6	72	993	3.3	77
	10	547	3.7	79	828	3.8	79
pcdppPF ₆	30	598	3.0	75	557	2.7	73
	10	185	3.2	76	66	2.6	73
cdppPF ₆	30	929	8.1	89	727	8.0	89
	10	1044	14.0	93	810	16.2	94

CO/H₂=1; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = *n*-Nonanal/*iso*-Nonanal; ^c *n*-Aldehydselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Beim Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Phosphanliganden fällt auf, daß es keinen nennenswerten Unterschied in Selektivität und Aktivität zwischen Triphenylphosphan und 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, dppf, gibt. DPPE scheint für die untersuchte Reaktion gänzlich unreaktiv zu sein, was möglicherweise auf den kleinen Bißwinkel zurückzuführen ist. Auch in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen fanden Casey et al. nur geringe Regioselektivität mit DPPE als Ligand [52].

Beim Vergleich der isoelektronischen und isostrukturellen Metallocenliganden dppf und cdpp⁺ schneidet letzterer bezüglich der Selektivität zum gewünschten *n*-Aldehyd deutlich besser ab. Da sich die Liganden in ihrer räumlichen Orientierung kaum unterscheiden sollten, können hierfür elektronische Faktoren verantwortlich gemacht werden. So ist die Elektronendichte am Phosphor im cdpp⁺-Kation durch den elektronenziehenden Effekt des formal dreiwertigen Zentralmetalls reduziert, was zu einem größeren π -Rückbindungsanteil im katalytisch aktiven Rhodiumkomplex führt.

Diese Beobachtungen sind konsistent mit den Ergebnissen von Wrighton et al., die cdpp-Rhodiumkomplexe in Hydrierungs- und Hydrosilylierungsexperimenten testeten. Sie unter-

suchten die unterschiedliche Aktivität der Neutralverbindung und des oxidierten Komplexliganden [146]. Dabei zeigte sich, daß der oxidierte Komplex mit dem Cobaltoceniumliganden $[(cdpp)Rh(nbd)]^{2+}$ der aktivere und stabilere Hydrosilylierungs-Katalysator ist, während der reduzierte Komplex mit dem neutralen Cobaltocenliganden der aktivere Hydrierkatalysator ist. Die Oxidationsstufe des Cobaltocenrückgrats bestimmt also in hohem Maße die elektronischen Eigenschaften der Phosphansubstituenten. Zudem ist allgemein bekannt, daß in Hydroformylierungsreaktionen nicht so sehr starke Donorliganden die katalytische Reaktion begünstigen sondern solche, die auch Akzeptoreigenschaften aufweisen und eine Rückbindung vom Zentralmetall zulassen [147].

Die Unterschiede in den elektronischen und sterischen Faktoren zwischen dem $cdpp$ - und dem i - $pcdpp$ -Liganden wurden bereits eingehend diskutiert. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch die Arylbrücke im i - $pcdpp$ -Liganden der Einfluß des Cobalts auf die Phosphane reduziert wird und daß die Arylbrücke die Flexibilität des Systems erhöht.

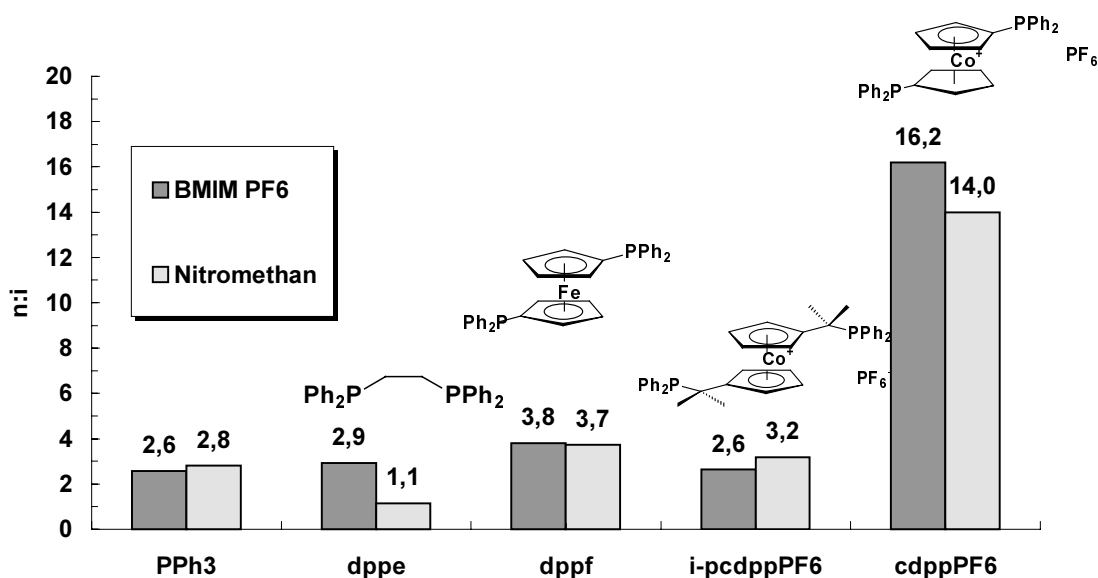


Abbildung 14: Vergleich unterschiedlicher Phosphanliganden in Nitromethan und BMIM PF₆

Reaktionsbedingungen: 2 eq. Ligand, 100°C, 10 bar, 1 h, 5 ml Lösungsmittel

Zusammenfassend ist zu sagen, daß der $cdpp^+$ -Ligand mit einer Selektivität von >94% zum Zielprodukt *n*-Nonanal mit den ersten technischen Anwendungen der *Union Carbide* vergleichbar ist. Sie verwendeten als Katalysator Rhodium auf Aktivkohle und einzählige Triarylphosphan bzw. -phosphitliganden in Toluol und hydroformylierten 1-Octen mit einer Regioselektivität von 92% [148, 149].

Die untersuchten Phosphinocobaltoceniumliganden cdpp PF_6 und $\text{}^i\text{pcdpp PF}_6$ zeigen sehr gute Löslichkeit in den verwendeten ionischen Flüssigkeiten und nach der Reaktion wurde kein Austrag in die organische Produktphase beobachtet, was eine weitere Verwendung der Katalysatorphase ermöglicht. Sowohl die Selektivität zum gewünschten n -Aldehyd als auch die Katalysatoraktivität zeigen kaum Veränderung (siehe Tabelle 56).

Tabelle 56: Rückgewinnung des Katalysators im zweiphasigen System mit BMIM PF_6

	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b	S _{n-Ald.} [%] ^c
Start	878	10.0	91
1. Rückführung	980	8.0	89

CO/H₂=1; t: 1h; L/Rh= 2; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde; ^b n:i = n -Nonanal/ iso -Nonanal; ^c n -Aldehydselektivität; 5 ml Lösungsmittel.

Gemäß den Anforderungen, die an das Katalysatorsystem zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung gestellt werden, vereinbart dieser Ligand alle vier geforderten Eigenschaften (siehe Tabelle 57). Mit diesem Katalysatorsystem läßt sich 1-Octen mit hoher Regioselektivität und mit hoher Aktivität zweiphasig ohne Leaching zum n -Nonanal hydroformylieren. Die ionische Katalysatorphase kann anschließend mit unveränderten Eigenschaften für weitere Katalysereaktionen eingesetzt werden.

Tabelle 57: Eigenschaften der getestete Katalysatorsystem zur Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen im Überblick.

Anforderung an das Katalysatorsystem	Eigenschaften Rh/cdppPF ₆	Rh/ <u>6</u>	des Rh/ <u>5</u>	Rh/ <u>4</u>	Katalysators Rh/tppts
Zwei-Phasen-Katalyse					
ohne Katalysator-Leaching:	ja	nein	nein	ja	ja
Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung:	ja	nein	bedingt	ja	ja
Hohe Aktivität :	ja	nein	ja	ja	nein
Hohe $n:iso$ Regioselektivität:	ja	nein	nein	nein	nein

3.3.3.2.7 Vergleich der getesteten ionischen Liganden

Abschließend werden in Tabelle 58 die in dieser Arbeit getesteten ionischen Liganden miteinander verglichen.

Tabelle 58: Vergleich der 1-Octen Hydroformylierung mit tppts und **4** in ionischen Flüssigkeiten.

Versuch	Lösungsmittel	Ligand	Reaktion n-phasig	TOF [h ⁻¹] ^a	n:i ^b
1	BMIM PF ₆	tppts	2	98	2.6
2	BMIM PF ₆	4	2	276	2.0
3	BMIM PF ₆	5	2	552	1.1
4	BMIM PF ₆	6	2	33	2.7
5	BMIM PF ₆	cdpp PF ₆	2	727	8.0
6	BMIM PF ₆	ⁱ pcdpp PF ₆	2	557	2.7
7	EMIM PhSO ₃	tppts	2	92	2.5
8	EMIM PhSO ₃	4	2	266	2.5
9	EMIM PhSO ₃	cdpp PF ₆	2	514	3.4
10	EMIM PhSO ₃	ⁱ pcdpp PF ₆	2	636	2.7

CO/H₂=1; p(CO/H₂)= 30 bar; T: 100°C; t: 1h; 1-Octen/Rh = 1000; ^a TOF in mol 1-Octen pro mol Rh pro Stunde;

^b n:i = *n*-Nonanal/ *iso*-Nonanal; 5 ml ionische Flüssigkeit.

Dabei lassen sich folgende Tendenzen bei der Verwendung der aufgeführten Liganden zur Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten erkennen:

- Der anionische Ligand tppts besitzt eine wesentlich geringere Aktivität als die kationischen Liganden, mit Ausnahme des Ammonium-phosphaferrocens **6**. Die elektronische Beeinflussung der ionischen Gruppe auf das Phosphoratom sollte sich in den chemischen Verschiebungen der ³¹P-NMR Signale widerspiegeln (siehe Tabelle 59). Anmerkend dazu muß erwähnt, daß nicht alle Verbindungen im gleichen Lösungsmittel löslich sind, so daß die Effkte der verschiedenen Lösungsmittel berücksichtigt werden müssen. Trotzdem zeigt der Vergleich der Signale des tppts und des Liganden **4** mit PPh₃, daß die ionischen Gruppen dieser Liganden einen vernachlässigbar kleinen elektronischen Einfluß auf des Phosphoratom ausüben. Dieser kann nicht allein für die unterschiedliche

Aktivität verantwortlich sein, den diese Liganden in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen zeigen.

Tabelle 59: Chemische Verschiebung des ^{31}P der eingesetzten Liganden im ^{31}P -NMR (siehe auch experimenteller Teil).

Ligand	δP	Lösungsmittel
$i\text{pcdpp PF}_6$	+ 30 ppm	CD_3NO_2
<u>4</u>	-1 ppm	CD_3OD
tppts	-4 ppm	D_2O
PPh_3	-5 ppm	CDCl_3
cdpp PF_6	-22 ppm	CD_3NO_2
<u>5</u>	-26 ppm	CDCl_3
<u>6</u>	-60 ppm	CDCl_3

- Die ionische Gruppe im Liganden scheint in ionischen Flüssigkeiten keinen Einfluß auf den Katalysator bezüglich der Regioselektivität zum *n*-Aldehyd zu haben.
- Die *n:iso* Selektivität liegt bei allen Monophosphanen (tppts, **4**, **5** und **6**) in der gleichen Größenordnung (2.0 – 2.6). Lediglich das Imidazolium-Phosphan in BMIM PF_6 weicht etwas nach unten ab.
- Eine Steigerung der *n:iso* Selektivität in ionischen Flüssigkeiten wird durch den Einsatz zweizähliger Liganden mit den entsprechenden sterischen und elektronischen Ansprüchen erreicht. Diese Ansprüche sind konsistent mit den allgemein in der Literatur akzeptierten Theorien zur Ligandensteuerung in organischen Lösungsmitteln.
- Durch die Einführung der ionischen Gruppe kann das Katalysator-Leaching in der Zwei-Phasen-Katalyse unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten unterbunden werden. Je höher die Anzahl der ionischen Gruppen im Liganden ist, desto besser läßt sich der Katalysator in der ionischen Flüssigkeit immobilisieren.
- Eine Rezyklierung ionischer Katalysatorlösungen ist prinzipiell möglich.

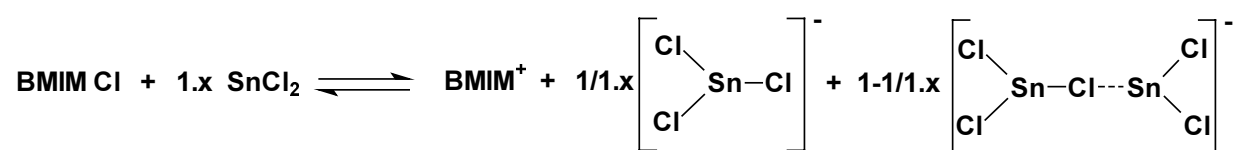
3.4 Zur Natur des Katalysators in ionischen Flüssigkeiten

Aus den in Kapitel 3.3 dargestellten Ergebnissen ergibt sich die Frage nach der aktiven Katalysatorspecies, die sich in der ionischen Flüssigkeit bildet. Dieses Kapitel widmet sich der Entwicklung geeigneter analytischer Methoden, die auf diesem Gebiet zu Aussagen führen können. Da vor allem die platinkatalysierte Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu organischen Lösungsmittel abweichende Ergebnisse liefert, wird im folgenden näher auf die Natur des aktiven Platinkatalysators in der Schmelze eingegangen.

3.4.1 ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen

In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, in welcher Form der aktive Platinkatalysator in einer SnCl_3 -Schmelze vorliegt. Im Falle der Verwendung ionischer Flüssigkeiten vom Typ der Chlorostannate bietet sich die NMR-spektroskopische Untersuchung des ^{119}Sn Kernes mit dem Spin $I = \frac{1}{2}$ an.

Die Untersuchung verschiedener Lewis-acider BMIM Cl/ SnCl_2 Mischungen zeigte in allen Fällen nur ein Signal im ^{119}Sn -NMR. Dies ist nur wenig verwunderlich, da sich nach Schema 37 die chemische Umgebung der Sn-Kerne im SnCl_3^- und Sn_2Cl_5^- durch Austauschreaktionen im zeitlichen Verhältnis der NMR-Aufnahme nicht unterscheidet. Freies SnCl_2 müsste von der chemischen Umgebung eine andere chemische Verschiebung aufweisen. Dieses Signal ist auf der Zeitskala des ^{119}Sn -NMR jedoch nicht zu beobachten.



Schema 37: Mischung aus BMIM Cl und 1.x SnCl_2 [107 b].

Interessanterweise besitzt das Singulett des ^{119}Sn -NMR der verschiedenen Lewis-sauren Chlorostannat-Schmelzen eine vom Stoffmengenanteil $x(\text{SnCl}_2)$ abhängige chemische Verschiebung. Die Auftragung der chemischen Verschiebung des Signals gegen die Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeit zeigt die Abbildung 15.

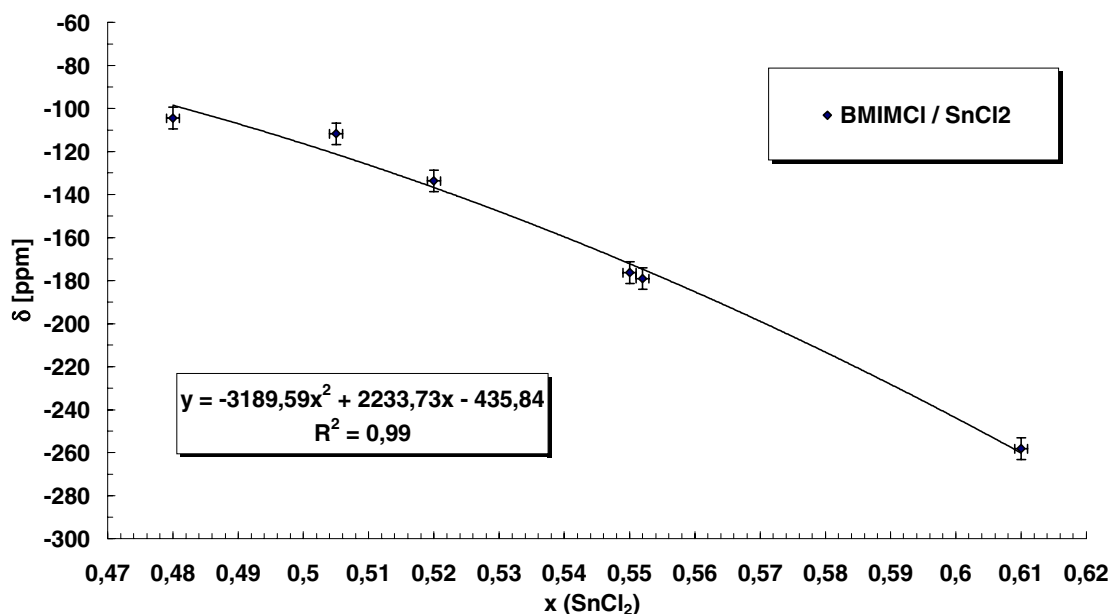
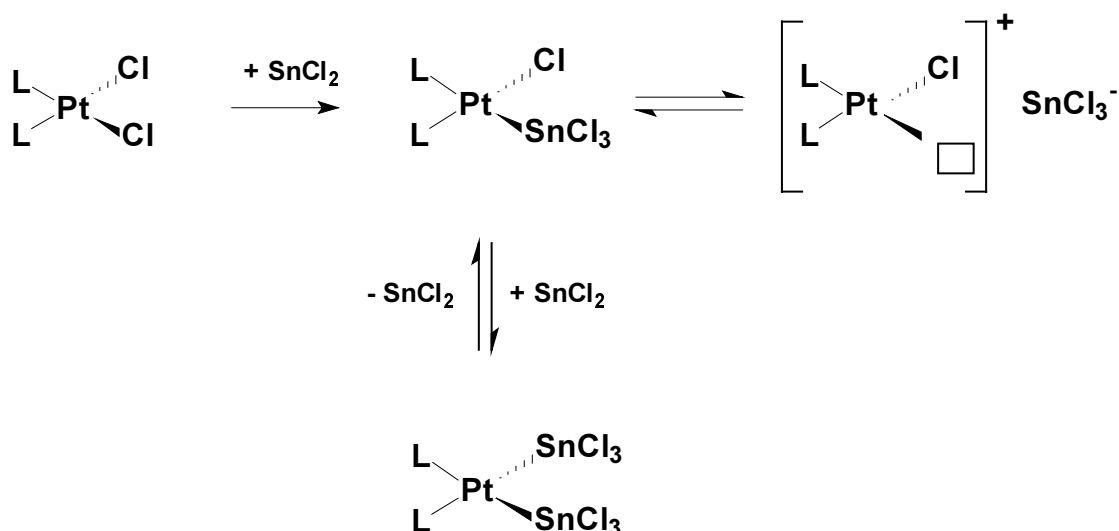


Abbildung 15: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des ^{119}Sn -NMR Signals von der Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeit BMIM Cl / SnCl_2 .

Dabei läßt sich an die Meßpunkte eine polynomische Kurve anpassen, so daß ein Kalibriergraph ermittelt werden kann. Nach dieser Methode kann über die Aufnahme eines ^{119}Sn -NMRs die Zusammensetzung einer Chlorostannat Schmelze bestimmt werden.

Diese Beobachtung kann zur Untersuchung des in der ionischen Flüssigkeit vorliegenden Platinkatalysators ausgenutzt werden. Allgemein in der Literatur akzeptiert (siehe auch Kapitel 2.1.2.2) ist der in Schema 38 dargestellte erste Schritt, eine Insertion von SnCl_2 in die Pt-Cl-Bindung des Platinkomplexes unter Ausbildung eines Trichlorostannato Liganden, welcher ggf. als nicht-koordinierendes Anion in Lösung gehen kann.



Schema 38: Insertion von SnCl_2 in eine Pt-Cl -Bindung als aktivierender Schritt.

Demnach müsste also nach Zugabe des Platinkomplexes zu einer Lewis-aciden Chlorostannat Schmelze die Acidität der Schmelze abnehmen. Die Aufnahme eines ^{119}Sn -NMRs nach der Zugabe des Platinkomplexes müsste folglich ein Signal mit einer chemischen Verschiebung ins tiefere Feld aufzeigen als vor der Zugabe.

Die Aufnahme eines ^{119}Sn -NMR-Experiments bestehend aus 11.75 mmol BMIM Cl und 14.53 mmol SnCl_3 ($x(\text{SnCl}_2) = 0.552$), zeigt ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -179.1$ ppm ($\diamond$ in Abbildung 16). Nach der Zugabe von 1.02 mmol $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ zu dieser ionischen Flüssigkeit sollte das freie SnCl_2 bzw. Sn_2Cl_5^- der ionischen Flüssigkeit nach Schema 38 ein Chlorid-Ion des Platinkomplexes abstrahieren und ggf. als nicht-koordinierendes Anion in Lösung gehen. Dann besäße die ionische Flüssigkeit einen Zinn(II)-chlorid Stoffmengenanteil von $x(\text{SnCl}_2) = 0.532$. Nach der Kalibrierungskurve aus Abbildung 15 hätte das dann gemessene ^{119}Sn -NMR Signal eine chemische Verschiebung von $\delta = -150.2$ ppm ($\square$ in Abbildung 16).

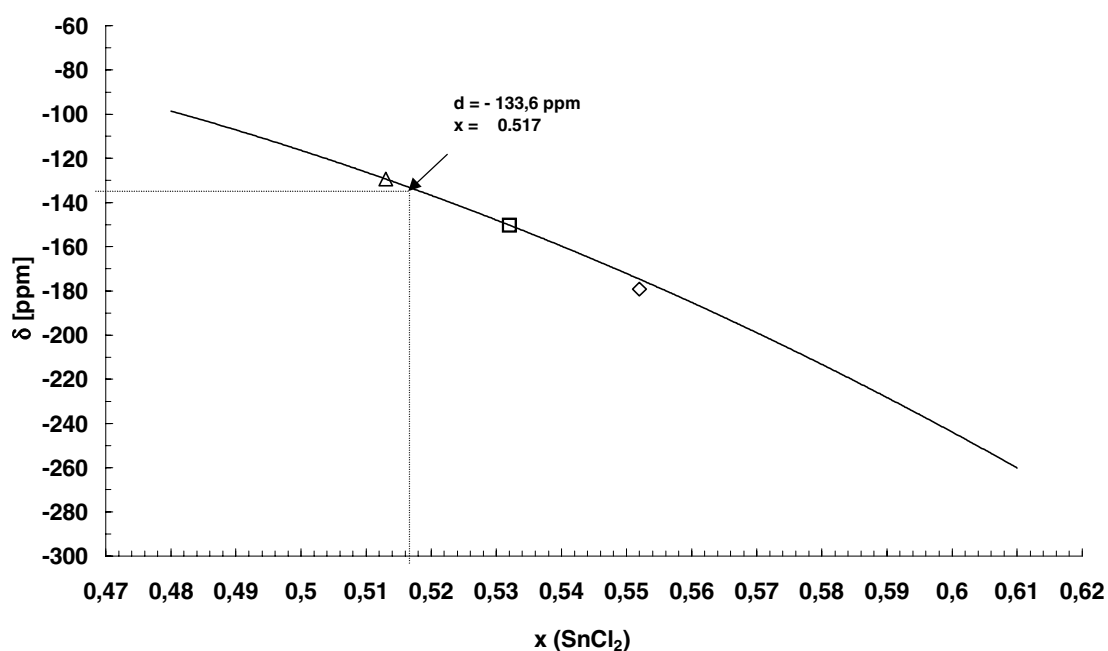


Abbildung 16: Verschiebung des ^{119}Sn -NMR Signals durch Zugabe von $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$.

Die gemessene chemische Verschiebung des Signals liegt allerdings bei $\delta = -133.6$ ppm (◄ in Abbildung 16). Dieses Signal entspricht eher einer Schmelze, die nach Schema 38 auch das zweite Chlorid-Ion des $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ abstrahiert hätte (siehe Tabelle 60). Dann hätte die ionische Flüssigkeit einen Stoffmengenanteil von $x(\text{SnCl}_2) = 0.513$, was einem berechneten ^{119}Sn -NMR Signal von $\delta = -129.3$ ppm entspricht (◈ in Abbildung 16).

Tabelle 60: Ergebnisse der ^{119}Sn -NMR Untersuchungen.

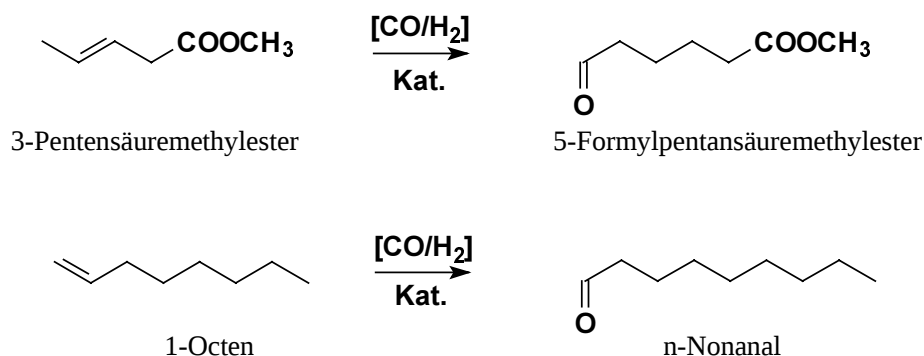
	BMIM Cl / SnCl_2 ohne Pt-Komplex	BMIM Cl / SnCl_2 mit Pt-Komplex bei Abstraktion eines Cl^-	BMIM Cl / SnCl_2 mit Pt-Komplex bei Abstraktion zweier Cl^-	gemessen
		$\begin{array}{c} \text{L} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L} \quad \text{SnCl}_3 \end{array}$ $\rightleftharpoons$ $\left[\begin{array}{c} \text{L} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L} \quad \square \end{array} \right]^+ \text{SnCl}_3^-$	$\begin{array}{c} \text{L} \quad \text{SnCl}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pt} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L} \quad \text{SnCl}_3 \end{array}$	
In Abbildung 16	◈	◻	◈	◄
$x(\text{SnCl}_2)$	0.552	0.532	0.513	
δ / ppm	-179.1	-150.2	-129.3	-133.6

Da dieses Signal, innerhalb der Fehlertoleranz, recht nahe bei dem gemessenen Wert liegt, deutet es darauf hin, daß in dem vorliegenden Falle beide Chlorid-Ionen des $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ Komplexes vom Lewis-aciden Teil der Chlorostannat Schmelze abstrahiert werden. Der entstehende Platin-Komplex, dargestellt in Schema 38, ist daher wahrscheinlich ein $(\text{SnCl}_3)_2\text{PtL}_2$ Komplex.

Bei der platinkatalysierten Hydroformylierung in Chlorostannat-Schmelzen (siehe Kapitel 3.3.1.1) wurde bereits über die Existenz eines solchen Komplexes diskutiert. Die Ergebnisse dieses Abschnitts liefern zusätzliche Hinweise auf die Existenz dieses Komplexes und den in Kapitel 3.3.1.1 diskutierten Notwendigkeit der Abspaltung eines Liganden zur Schaffung einer freien Koordinationsstelle.

4 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester und 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten.



Schema 39: Hydroformylierung von 3-Pentensäuremethylester und 1-Octen.

Dabei werden die in Tabelle 61 aufgeführten ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedien eingesetzt. Die fettgedruckten Anionen stehen für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen ionischen Flüssigkeiten.

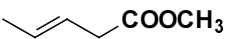
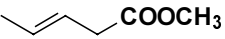
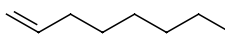
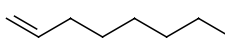
Tabelle 61: In dieser Arbeit eingesetzte ionische Flüssigkeiten (fettgedruckt: im Rahmen dieser Arbeit entwickelten ionischen Flüssigkeiten).

Anionen	Kationen
PF_6^-	EMIM^+ , BMIM^+ , HMIM^+ , OMIM^+
BF_4^-	EMIM^+ , BMIM^+ , HMIM^+ , OMIM^+
SnCl_3^-	BMIM^+ , 4-MBP ⁺
PhSO_3^-	EMIM^+ , $\text{CH}_3\text{NOct}_3^+$, Et_4N^+
$\text{CH}_3\text{-PhSO}_3^-$	CH_3NR_3^+ R= Et, But, Pent, Hex, Oct
PhPO_2H^-	HNR_3^+ R= Et, But, Pent, Hex, Oct
	EMIM^+ , BMIM^+ , HMIM^+ , OMIM^+
PhCO_2^-	EMIM^+
CH_3SO_4^-	MMIM^+

Die Darstellung der ionischen Flüssigkeiten wurden unter anderem auch nach einer neu entwickelten Methode durchgeführt: Die Verwendung von Ionenaustauscherharzen eignet sich erstmals zur Reindarstellung von ionischen Flüssigkeiten, die aufgrund der physikalischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten (kein Dampfdruck, keine Reinigung durch Kristallisation möglich), ein spezielles Problem darstellt. Die Anwendung dieser Methode scheint nicht auf die hier dargestellten ionischen Flüssigkeiten begrenzt zu sein, sondern könnte auch zur Reindarstellung anderer ionischer Flüssigkeiten angewandt werden.

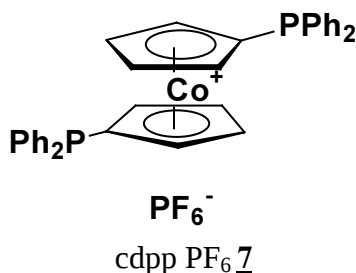
Zur Erweiterung des materialkundlichen Wissens werden erstmals systematische Untersuchungen zur Löslichkeit von Olefinen in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß vor allem durch die Alkylkettenlänge des Kations die Löslichkeit des Olefins beeinflußt werden kann. Auf diese Weise kann die Mischungslücke zwischen ionischer Flüssigkeit und organischen Reaktanden optimiert werden. Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen können der Zwei-Phasen-Katalyse mit ionischen Flüssigkeiten weitere Anwendungsgebiete eröffnen.

Die ionischen Flüssigkeiten werden zur übergangsmetallkatalysierten Hydroformylierung der in Schema 40 dargestellten Modellreaktionen eingesetzt. Die Auswahl der Katalysatorsysteme erfolgt bei der einphasigen Hydroformylierung des 3-Pentensäuremethylesters mit dem Ziel der Steigerung der Aktivität und *n:iso* Regioselektivität und der Option der Wiederverwendung der ionischen Katalysatorphase. Eine Steigerung der Aktivität und *n:iso* Regioselektivität kann durch die Verwendung der hier eingesetzten ionischen Flüssigkeiten anstelle organischer Lösungsmittel nur bei platinkatalysierten Hydroformylierung beobachtet werden. Allerdings können im Fall der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung isomerisierungsaktive, sterisch anspruchsvolle Liganden eingesetzt werden, mit denen es erstmals gelingt, in ionischen Flüssigkeiten regioselektiv zu hydroformylieren. Die Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung kann aufgrund der stabilisierenden Wirkung der ionischen Flüssigkeit auf den Katalysator während der destillativen Produktabtrennung erreicht werden.

Modellreaktion	Katalysatorsystem	Ziel
	$L_2PtCl_2 / SnCl_2$ L: PPh_3 , dppe, SiXant Chlorostannat-Schmelzen	- Ein-Phasen-Reaktion - Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung
	$Rh(acac)(CO)_2 / L$ L: PPh_3 , $P(OPh)_3$, 3 neutrale ionische Flüssigkeiten	- hohe Aktivität - hohe Regioselektivität zum 5-Formylmethylpentenoat
	$L_2PtCl_2 / SnCl_2$ L: PPh_3 , SiXant Chlorostannat-Schmelzen	- Zwei-Phasen-Reaktion ohne Leaching - Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung
	$Rh(acac)(CO)_2 / L$ L: PPh_3 , tppts, 4 , 5 , 6 , 7 , 8 neutrale ionische Flüssigkeiten	- hohe Aktivität - hohe n:iso Regioselektivität

Schema 40: Auswahl der Modellreaktionen, Katalysatorsysteme und ionische Flüssigkeiten und die in dieser Arbeit gestellte Zielsetzung.

Bei der Zwei-Phasen-Hydroformylierung von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten werden besondere Anforderungen an das Katalysatorsystem gestellt: Neben den Eigenschaften einer hohen Aktivität und hohen Regioselektivität zum *n*-Nonanal, muß das Katalysatorsystem eine hohe Löslichkeit in der ionischen Flüssigkeit aufweisen, um ein Ausbluten in die organische Phase zu unterbinden. Bisher konnten diese Anforderungen nicht miteinander vereinbart werden. Mit dem Einsatz des zweizähligen, kationischen cdpp PF_6 **7** Liganden in die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung gelingt es in dieser Arbeit erstmals, alle Anforderungen zu erfüllen: Mit hoher katalytischer Aktivität werden Regioselektivitäten zum *n*-Nonanal von über 90 % erreicht, wobei das System kein Ausbluten des Katalysators zeigt und so eine Wiederverwendung der ionischen Katalysatorlösung möglich ist.

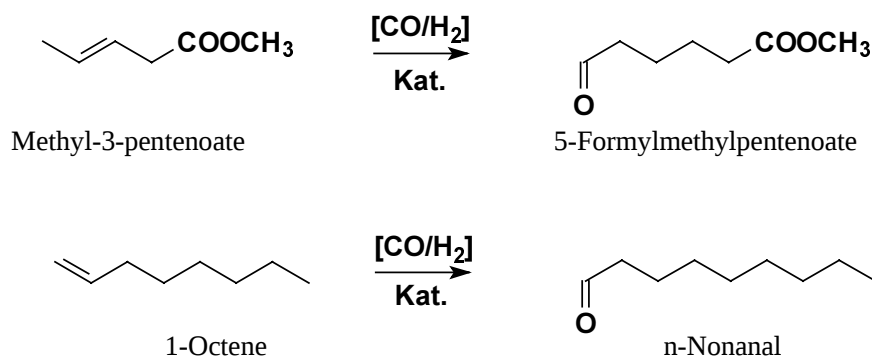


Schließlich wird in dieser Arbeit versucht, neue Methoden zu entwickeln, um die katalytisch aktive Species in ionischen Flüssigkeiten zu charakterisieren. Im Fall der platinkatalysierten Hydroformylierung in Chlorostannat-Schmelzen können mit Hilfe der NMR-Spektroskopie Hinweise auf den aktiven Platinkomplex erhalten werden. Bei der Aufnahme des ^{119}Sn -NMRs einer Chlorostannat-Schmelze zeigt sich, daß die chemische Verschiebung des ^{119}Sn -Kerns mit der Lewisacidität der Schmelze korreliert. Nach der Zugabe des Komplexes L_2PtCl_2 zu der Chlorostannat-Schmelze verschiebt sich das ^{119}Sn -Signal gegenüber der ursprünglichen Schmelze in Richtung abnehmender Lewisacidität. Der Betrag der chemischen Verschiebung im ^{119}Sn -NMR deutet auf die Existenz des Komplexes $\text{L}_2\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2$ in den Chlorostannat-Schmelzen hin. Es ist denkbar, daß diese Methode auch zur Charakterisierung anderer Katalysatorsysteme in Chlorostannat-Schmelzen eingesetzt werden kann.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Reaktionslösung zur Hydroformylierung verfahrenstechnische Vorteile bei der Produktabtrennung und Katalysatorwiederverwendung liefert und daher Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollte.

5 Summary

In this thesis, the homogeneous catalysed hydroformylation in ionic liquid solvents has been investigated using methyl-3-pentenoate and 1-octene as model substrates.



Scheme 39: Hydroformylation of methyl-3-pentenoate and 1-octene.

The ionic liquid solvents used are shown in table 61. Those anions that are described for the first time in this PhD-thesis are shown in heavy print.

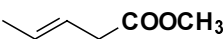
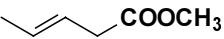
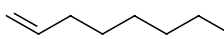
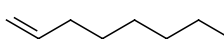
Table 61: Ionic liquids used for hydroformylation experiments (anion in heavy print are described in this thesis for the first time)

Anionen	Kationen
PF_6^-	EMIM^+ , BMIM^+ , HMIM^+ , OMIM^+
BF_4^-	EMIM^+ , BMIM^+ , HMIM^+ , OMIM^+
SnCl_3^-	BMIM^+ , 4-MBP ⁺
PhSO_3^-	EMIM^+ , $\text{CH}_3\text{NOct}_3^+$, Et_4N^+
$\text{CH}_3\text{-PhSO}_3^-$	CH_3NR_3^+ R= Et, But, Pent, Hex, Oct
PhPO_2H^-	HNR_3^+ R= Et, But, Pent, Hex, Oct EMIM^+ , BMIM^+ , HMIM^+ , OMIM^+
PhCO_2^-	EMIM^+
CH_3SO_4^-	MMIM^+

Moreover, an alternative technique to prepare ionic liquids has been developed using ion exchange resins. The method allows the synthesis of pure ionic liquids in an easy and cheap manner. This is considered to be an important development due to the fact that traditional cleaning methods like distillation and crystallisation can not be applied to purify ionic liquids (because these have no measurable vapour pressure and low melting points).

The solubility of the model substrate 1-octene has been investigated systematically in different ionic liquids. It was found, that the solubility is influenced by the cation of the ionic liquid. By varying the length of the alkyl chain of e.g. an imidazolium cation, it is possible to tune the miscibility gap between 1-octene and the ionic liquids under investigation.

The catalyst systems tested in the hydroformylation of methyl-3-pentenoate and 1-octene using ionic liquid solvents are shown in scheme 40.

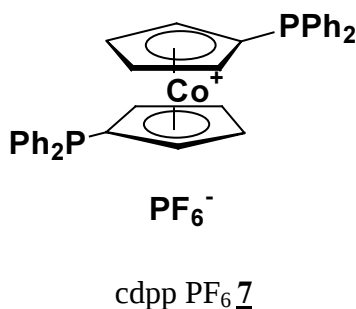
Model Reaction	Catalyst System	Target
	$L_2PtCl_2 / SnCl_2$ L: PPh_3 , dppe, SiXant Chlorostannate-melts	- One-phase reaction - Recycling of ionic catalyst solution - high activity
	$Rh(acac)(CO)_2 / L$ L: PPh_3 , $P(OPh)_3$, <u>3</u> neutrale ionic liquids	- high regioselectivity to 5-Formylmethylpentenoate
	$L_2PtCl_2 / SnCl_2$ L: PPh_3 , SiXant Chlorostannat-melts	- Two-phase reaction without leaching - Recycling of ionic catalyst solution - high activity
	$Rh(acac)(CO)_2 / L$ L: PPh_3 , tppts, <u>4</u> , <u>5</u> , <u>6</u> , <u>7</u> , <u>8</u> neutrale ionic liquids	- high regioselectivity

Scheme 40: Model reactions, catalyst system and ionic liquids and the target of this work.

For the monophasic hydroformylation of methyl-3-pentenoate, the aim was to increase the catalytic activity and the *n:iso* regioselectivity. Furthermore, possibilities for a recycle of the ionic catalyst solution should be explored. However, an increase of activity and regioselectivity by using ionic liquids instead of organic solvents was only observed in the

case of the Pt-catalysed hydroformylation in chlorostannate ionic liquids. For the rhodium catalysed hydroformylation, ligand influenced regioselectivity could be demonstrated in the ionic liquid solvent. The recycling of the ionic catalyst solution was achieved by a distillation process under reaction conditions. The immobilised catalyst was stabilised by the ionic liquid under the thermal stress of the distillation. The catalyst could be reused several times without additional regeneration process and without loss in activity and selectivity.

For the biphasic hydroformylation of 1-octene with ionic liquid solvents, a successful catalyst system has to fulfil a number of special requirements. The catalyst system has to combine high activity and *n:iso* regioselectivity with high solubility in the ionic liquid to prevent catalyst leaching. By using the bidental, cationic ligand cdpp PF₆ **7** in rhodium catalysed hydroformylation, all these demands could be realised for the first time.



Finally, experiments to characterise the active catalytic species in ionic liquids have been carried out. In the case of the Pt-catalysed hydroformylation in chlorostannate ionic liquids some indications for the active platinum catalyst complex could be gained from NMR-spectroscopy. By recording ¹¹⁹Sn-NMR spectra of different chlorostannate ionic liquids, a correlation between the acidity of the melt and the chemical shift of its ¹¹⁹Sn-NMR-signal was observed. After adding the catalyst L₂PtCl₂ to the chlorostannate ionic liquid the signal of the ¹¹⁹Sn was shifted to lower Lewis acidity. Moreover, the amount of this reduction corresponded very well to the assumption of an acid-base reaction of both chloride atoms from the platinum-complex L₂Pt(SnCl₃)₂. In general, the developed method may be useful to characterise transition metal catalyst systems in chlorostannate ionic liquids.

The present thesis demonstrates that the application of ionic liquid solvents in homogeneous catalysed hydroformylation reactions offers technical advantages in product separation and catalyst recycling and should be the subject of further investigations.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre gehandhabt. Das Argon wurde über R3-11-Katalysatoren der BASF bei 180 °C desoxygeniert und über 4Å-Molsieb und Siccapent getrocknet. Reaktionen wurden in Schlenkgefäßen durchgeführt, die ausgeheizt und insgesamt dreimal abwechselnd mit Vakuum und Argon beaufschlagt wurden.

Nicht flüchtige luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, insbesondere ionische Flüssigkeiten, Chloridsalze und Katalysatorkomplexe, wurden im Hochvakuum getrocknet und in der Glove-box MB 150 B-G der Firma Braun gelagert. In dieser Box erfolgte auch die Vorbereitung zur Analytik dieser Verbindungen. Sauerstoff- und Wassergehalt der Inertatmosphäre in der Glove-box wurden ständig mit einer fest installierten Analyseeinheit überwacht. Die Werte lagen stets < 3 ppm.

Das Umfüllen der ionischen Flüssigkeiten erfolgte mit Kunststoffeinwegspritzen und Teflon-Kanülen. Aluminiumalkyle und Lösungen der Nickelkatalysatoren wurden mit Kunststoffeinwegspritzen und Edelstahlkanülen gehandhabt. Flüchtige Edukte und Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden [150] von Feuchtigkeitsspuren befreit, unter Schutzgas destilliert und in Schlenkgefäßen unter Argon aufbewahrt.

6.2 Analytik

6.2.1 GC-Analytik

Zur Bestimmung der Produktzusammensetzung, des Umsatzes und der Ausbeute der katalytischen Versuche wurden gaschromatographische Analysen durchgeführt. Qualitative Aussagen wurden durch entsprechende Vergleichssubstanzen oder durch GC-MS-Analytik ermöglicht, quantitative Aussagen durch die Methode eines eingewogenen Standards. Dieses Verfahren beruht darauf, daß das Verhältnis der Massen einer Komponente i (Substrat oder Produkt) und einer zugegebenen Standardsubstanz St proportional zum Verhältnis der Flächen beider Substanzen im Gaschromatogramm ist. Dabei gelten für den Umsatz des Substrates i (U_i) und für die Ausbeute des Produktes i (A_i) folgende Formeln:

$$U_i[\%] = \left[1 - K_i \frac{F_i \cdot m_{St}}{F_{St} \cdot m_i} \right] \cdot 100\%$$

$$A_i[\%] = K_i \frac{F_i \cdot m_{St} \cdot M_{Ed}}{F_{St} \cdot m_{Ed}^0 \cdot M_i} \cdot 100\%$$

- U_i : Umsatz des Substrates i
- A_i : Ausbeute des Produktes i
- F_i : Peakfläche der Substanz i (Substrat)
- F_{St} : Peakfläche des Standards
- m_i : eingewogene Masse des Substrates [g]
- m_{St} : eingewogene Masse des Standards [g]
- K_i : Korrekturfaktor der Substanz i (Substrat)
- M_{Ed} : Molmasse des Substrates [g / mol]
- M_i : Molmasse des Produktes i

Die jeweiligen Korrekturfaktoren K_i müssen für jede Verbindung experimentell durch gaschromatographische Analyse einer Einwaage eines Gemisches der reinen Testsubstanzen bestimmt werden. Sie berechnen sich nach folgender Gleichung:

$$K_i = \frac{m_i \cdot F_{St}}{m_{St} \cdot F_i}$$

Bei Strukturisomeren läßt sich näherungsweise annehmen, daß die Korrekturfaktoren gleich sind. Folgende Korrekturfaktoren wurden mit den nebenstehenden Verbindungen als Standard erhalten (Tabelle 62 und Tabelle 63):

Tabelle 62: Korrekturfaktoren für die 3-Pentensäuremethylester Hydroformylierung der Edukte und Produkte bezogen auf Di-*n*-butylether als Standard

Substanz	Korrekturfaktor
cis-2-Pentensäuremethylester	1.33
trans-2-Pentensäuremethylester	1.33
cis-3-Pentensäuremethylester	1.32
trans-3-Pentensäuremethylester	1.32
4-Pentensäuremethylester	1.33
Pentensäuremethylester	1.38
2-Formylpentensäuremethylester	1.68
3-Formylpentensäuremethylester	1.68
4-Formylpentensäuremethylester	1.68
5-Formylpentensäuremethylester	1.68

Die Korrekturfaktoren für 2-, 3- sowie 4-Formylpentensäuremethylester wurden als Gemisch bestimmt. Der eingesetzte Pentensäuremethylester und die Referenzsubstanz 5-Formylpentensäuremethylester wurden von DSM (NL) zur Verfügung gestellt. Der Pentensäuremethylester setzte sich aus 73,5 % t-M3P, 25,5 % c-M3P, 0,15 % t-M2P und 0,1 % M4P zusammen

Tabelle 63: Korrekturfaktoren für die 1-Octen Hydroformylierung der Edukte und Produkte bezogen auf Di-*n*-butylether als Standard.

Substanz	Korrekturfaktor
1-Octen	0.79
Octan	0.77
1-Nonanal	0.99

Trennung der Reaktionsmischung der 3-Pentensäuremethylester Hydroformylierung

Gerät, Säule:	Siemens Sichromat, ca. 50 m Pona HP
Temperaturprogramm:	30-250°C, 20 min isotherm, 8°C/min
Verdampfertemperatur:	250°C
Trärgas :	1,5 bar He
Probenmenge:	0,3-1,0 µl
Detektor:	FID
Integrator:	HP-3359

Trennung der Reaktionsmischung der 1-Octen Hydroformylierung

Gerät, Säule:	Siemens Sichromat 2, ca. 50 m Pona HP-FS
Temperaturprogramm:	80-250°C, 5 min isotherm, 8°C/min
Verdampfertemperatur:	250°C
Trärgas :	1,5 bar He
Probenmenge:	0,2-1,0 µl
Detektor:	FID
Integrator:	HP-3359 LAS

6.2.2 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Nicolet-FT-IR-Spektrometer Modell 510/P (4000 bis 400 cm⁻¹) gemessen. Die Proben wurden unter Argon als Film zwischen CaF₂-Fenstern oder PE-Folien aufgebracht und sofort im Anschluß daran vermessen. Die Spektren wurden mit der Software OMNIC der Firma Nicolet ausgewertet.

6.2.3 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker DPX-300 FT-Spektrometer und einem Bruker AX 300 Spektrometer gemessen (^1H : 300 MHz; ^{13}C : 75 Mhz, FT; ^{19}F : 281 Mhz; ^{31}P : 121 Mhz; ^{119}Sn : 112 Mhz). Die Verschiebungen sind in parts per million (ppm) angegeben und beziehen sich auf TMS als externen Standard. Als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittel. Um die Schmelzen ohne Lösungsmittel

6.2.4 Schmelzpunktmessung

Die Schmelzpunktbestimmung wurde ausschließlich an kristallinen Feststoffen durchgeführt. Luftempfindliche Substanzen wurden in der Glove-box in das Schmelzpunktbestimmungsröhrchen eingebracht und sofort im Anschluß daran im Schmelzpunktbestimmungsgerät SMP-20 der Firma Büchi vermessen.

6.2.5 Dichtemessung

Die Dichtemessung erfolgte in einem 10 ml Pyknometer. Zunächst wurde das Volumen des Pyknometers durch eine Eichmessung mit destilliertem Wasser bestimmt. Vor jeder Messung wurde das Pyknometer sorgfältig im Trockenschrank getrocknet und in einem Exsikkator auf Raumtemperatur gekühlt. Die Masse der Probe wurde auf der Analysenwaage SBC 31 der Firma Scaltech bestimmt.

6.2.6 Viskositätsmessung

Als Viskosimeter diente das Ubbelohde-Viskosimeter „BS/U Size D“ der Firma BDU. Dieses wurde zunächst mit 15 unterschiedlichen Mischungen aus Wasser und Glycerin geeicht. Aus den literaturbekannten Viskositätswerten dieser Mischungen wurde eine Korrelation zwischen Laufzeit und kinematischer Viskosität ermittelt.

Die Messungen wurden in zwei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt: In der Glove-box bei Raumtemperatur (exakte Temperaturmessung erfolgte in der Glove-box) und unter einer *n*-Heptanschutzschicht außerhalb der Glove-box. Da sich die Meßwerte bei gleicher Temperatur nicht wesentlich unterschieden (Abweichung < 2% der Laufzeit) wurde

hauptsächlich die zweite Methode angewandt. Sie erlaubt die Viskositätsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen:

Dazu wird im Argon-Gegenstrom das Viskosimeter mit der ionischen Flüssigkeit befüllt und im Anschluß daran auf jeder Seite des Viskosimeters eine Heptanschicht von 0,5 ml aufgebracht. Die Temperierung des Viskosimeters erfolgt in verschiedenen Kühlbädern oder in einem Siliconölbad.

6.3 Stahlautoklaven

Die Hydroformylierungsexperimente erfolgten bei Drücken zwischen 5 und 90 bar in 75 ml Stahlautoklaven, die in der hauseigenen Werkstatt unter Leitung von Herrn S. Schwerdt angefertigt wurden. Diese für den Gebrauch im Labor konzipierten Autoklaven sind für Drücke bis zu 100 bar ausgelegt. Sie sind mit einer Berstscheibe, einem Manometer, einem seitlichen Ventil, einem 20 ml Tropftrichter mit seitlichem Druckausgleich sowie einem Einfüllstutzen im Autoklavendeckel ausgestattet. Für Reihenversuche ist ein Probennahmeventil angebracht.

Während der Batchversuche bei niedrigen Drücken (< 20 bar) wird verbrauchtes Synthesegas durch Nachpressen mit Hilfe eines Druckkonstanthalters kontinuierlich ersetzt.

6.4 Ausgangsverbindungen

6.4.1 Verbindungen zur Darstellung der ionischen Flüssigkeiten

Zur Darstellung der ionischen Flüssigkeiten wurden folgende Verbindung aus dem Chemikalienhandel erworben:

FLUKA:

Alle Alkylchloride; Methylimidazol; alle verwendeten Pyridinderivate; alle verwendeten Amine und Ammoniumsalze; Ionenaustauscher Amberlyst A27;

SIGMA-ALDRICH:

HPF₆ (60 % in Wasser); HBF₄ (50 % in Wasser), Benzoesäure, Benzolsulfonsäure, Phenylphosphonige Säure, p-Methylbenzolsulfonsäure, Zinn(II)-chlorid 98 %, Dimethylschwefelsäure.

Die Verbindungen EMIM Cl und BMIM Cl wurden seit Juli 1997 im Rahmen des BE 96-3475 von ELEMENTIS SPECIALITIES bezogen. Die erhaltenen Verbindungen waren NMR-spektroskopisch rein, aber leicht gelb gefärbt (wahrscheinlich durch Verunreinigungsspuren im verwendeten Methylimidazol). Sie wurden lediglich zur Darstellung von ionischen Lösungen für die Katalyse verwendet. Für spektroskopische Zwecke wurden die Alkyle und BMIM Cl weiterhin nach [151] selbst synthetisiert und aus Acetonitril/Ethylacetat kristallisiert. Dabei wurden farblose Kristalle erhalten.

Zinn(II)-chlorid wurde unter Argon in der Glove-box gelagert und ohne weitere Reinigung verwendet.

Alle flüchtigen Edukte wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Argon destilliert. Die Stickstoffverbindungen (Methylimidazol, Pyridinderivate und Pufferbasen) wurden vor der Verwendung destillativ gereinigt und unter Argon aufbewahrt.

6.4.2 Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden von Wasserspuren befreit [150], anschließend unter Argon destilliert und aufbewahrt.

6.4.3 Gase

Das in der Katalyse eingesetzte Synthesegas ($\text{CO:H}_2 = 1:1$) wurde aus Stahlbomben entnommen, welche im institutseigenen Technikum abgefüllt wurden. Das Synthesegas wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

6.4.4 Metallverbindungen

Platin(II)chlorid, Kaliumtetrachloroplatinat und Rhodiumdicarbonylacetylacetonat wurde freundlicherweise von der Fa. *Degussa-Hüls AG* zur Verfügung gestellt und ohne weitere Aufarbeitung in die Komplexsynthese bzw. Katalyse eingesetzt.

6.4.5 Liganden

Die Phosphane PPh_3 , dppe, dppf, tppts sowie das Triphenylphosphit standen im Arbeitskreis zur Verfügung. Die Liganden des Xantphos-Typs und das 2,2'-Bis{((2,2'-bis(4-methoxy-6'-butyl)phenoxy)phosphino)-oxy}-1,1'-binaphtyl wurden freundlicherweise von Herrn Prof. D. Vogt aus unserem Arbeitskreis zur Verfügung gestellt. Die Liganden des Cobaltocenium-Typs wurden von Frau C. Brasse (Arbeitskreis Prof. A. Salzer, Anorganische Chemie der RWTH Aachen) zur Verfügung gestellt. In Zusammenarbeit mit Herrn K. Kottsieper (Arbeitskreis Prof. Dr. O. Stelzer, Anorganische Chemie der BUGH Wuppertal) wurden die Phenyl[bis-N,N-dimethyl-guanidinium-phenyl)]phosphan-hexafluorophosphat und Bisphenyl-(N-butyl-N'-methyl-imidazolium)-phosphan-hexafluorophosphat zur Hydroformylierung eingesetzt. Priv. Doz. Dr. C. Ganter, Anorganische Chemie der RWTH Aachen, stellte den das Iodidsalz des Phosphaferrocen-Liganden zur Verfügung.

6.4.6 Substrate und Produkte

3-Pentensäuremethylester

Das Substrat M2P sowie die Referenzsubstanz 5-FMP standen aus der Dissertation von Herrn P. Meessen dem Arbeitskreis zur Verfügung [14]. Das M3P konnte käuflich über Sigma-Aldrich erworben werden.

1-Octen

1-Octen, Octan und 1-Nonanal wurden über Sigma-Aldrich käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt und unter Argon gelagert.

6.5 Darstellung der ionischen Flüssigkeiten

6.5.1 Darstellung der Chloridsalze

6.5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Chloridsalze

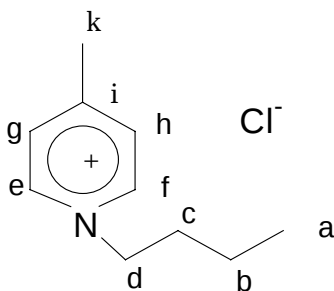
Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Arbeiten von Wilkes [98].

2 mol der frisch destillierte Aminkomponente werden mit einem dreifachen molaren Überschuß des Alkylchlorids auf 80 °C erwärmt. Unter Reaktionsbedingungen bildet sich das Produkt als kristalliner Feststoff oder als zweite, flüssige Phase. Nach Abkühlen wird das überschüssige Alkylchlorid abdekantiert, das erhaltene Produkt filtriert, bzw. bei flüssigen Produkten durch Phasentrennung isoliert, und 16 h am HV bei max. 80 °C getrocknet. Das Filtrat kann noch einmal in die Reaktion eingesetzt werden, um die Gesamtausbeute zu vervollständigen.

6.5.1.2 Darstellung von N-Butyl-4-methylpyridiniumchlorid (4-MBP Cl)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an [120].

Man erhält 50 % Ausbeute nach rund 130 h Reaktionszeit. Das Produkt ist ein hell rosa Pulver mit dem Schmelzpunkt 154 °C.

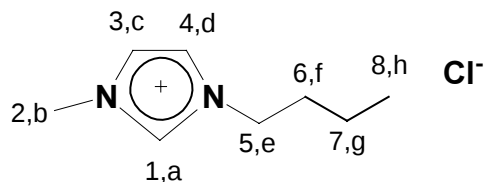


¹H- NMR (300 MHz, CDCl₃): 0.88 (3 H, tr, J= 7.23 Hz, H_a); 1.34 (2 H, m, H_b); 1.95 (2 H, m, H_c); 2.60 (3 H, s, H_k); 4.87 (2 H, tr, J= 7.30, H_d); 7.86 (2 H, H_{g,h}); 9.49 (2 H, H_{e,f}).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 13.9 (a); 19.6 (b); 22.5 (k); 34.1 (c); 61.2 (d); 129.2; 144.9; 158.8 (e-i).

6.5.1.3 Darstellung von N-Butyl-N'-methylimidazoliumchlorid (BMIM Cl)

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an [120]. Man erhält BMIM Cl in 90 %iger Ausbeute als farblosen Feststoff.

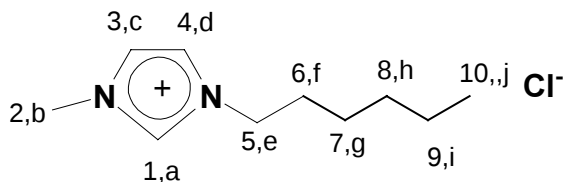


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=9.9$ ppm (s, 1H, H_a); $\delta=7.26$ ppm (d, 1H, H_c); $\delta=7.24$ ppm (d, 1H, H_d); $\delta=4.1$ ppm (t, 2H, H_e); $\delta=3.9$ ppm (s, 2H, H_b); $\delta=1.6$ ppm (m, 2H, H_f); $\delta=1.2$ ppm (m, 2H, H_g); $\delta=0.8$ ppm (t, 3H, H_h).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=137$ ppm (C1); $\delta=124\text{--}122$ ppm (C3, C4); $\delta=50$ ppm (C5); $\delta=36$ ppm (C2); $\delta=33$ ppm (C6); $\delta=20$ ppm (C7); $\delta=14$ ppm (C8).

6.5.1.4 Darstellung von N-Hexyl-N'-methylimidazoliumchlorid (HMIM Cl)

Man erhält HMIM Cl in 90 %iger Ausbeute als schwach-gelbe Flüssigkeit.

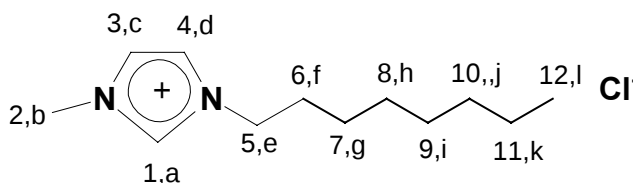


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=9.9$ ppm (s, 1H, H_a); $\delta=7.26$ ppm (d, 1H, H_c); $\delta=7.24$ ppm (d, 1H, H_d); $\delta=4.1$ ppm (t, 2H, H_e); $\delta=3.9$ ppm (s, 2H, H_b); $\delta=1.6$ ppm (m, 2H, H_f); $\delta=1.2$ ppm (m, 6H, $\text{H}_{g,h,i}$); $\delta=0.8$ ppm (t, 3H, H_j).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=137$ ppm (C1); $\delta=124\text{--}122$ ppm (C3, C4); $\delta=48$ ppm (C5); $\delta=35$ ppm (C2); $\delta=29\text{--}24$ ppm (C6–C8); $\delta=20$ ppm (C9); $\delta=13$ ppm (C10).

6.5.1.5 Darstellung von N-Octyl-N'-methylimidazoliumchlorid (OMIM Cl)

Man erhält OMIM Cl in 90 %iger Ausbeute als schwach-gelbe Flüssigkeit.



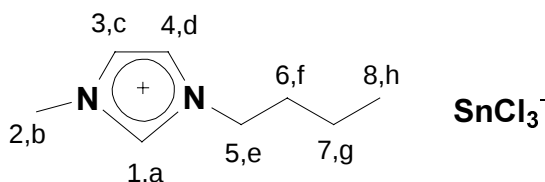
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=9.3$ ppm (s, 1H, H_a); $\delta=7.26$ ppm (d, 1H, H_c); $\delta=7.24$ ppm (d, 1H, H_d); $\delta=4.1$ ppm (t, 2H, H_e); $\delta=3.9$ ppm (s, 2H, H_b); $\delta=1.6$ ppm (m, 2H, H_f); $\delta=1.2$ ppm (m, 10H, $\text{H}_{g,h,i,j,k}$); $\delta=0.8$ ppm (t, 3H, H_l).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=137$ ppm (C_1); $\delta=124\text{--}122$ ppm (C_3, C_4); $\delta=48$ ppm (C_5); $\delta=35$ ppm (C_2); $\delta=29\text{--}24$ ppm ($\text{C}_6\text{--}\text{C}_{10}$); $\delta=20$ ppm (C_{11}); $\delta=13$ ppm (C_{12}).

6.5.2 Darstellung der Lewis-aciden Chlorostannatschmelzen

6.5.2.1 BMIM Cl/ SnCl_2 (1:1,04)

Zu 1 eq BMIM Cl werden 1,04 eq SnCl_2 hinzugefügt und bei 60 °C so lange gerührt bis die Mischung vollständig verflüssigt ist. Die Schmelze ist flüssig bei Raumtemperatur.



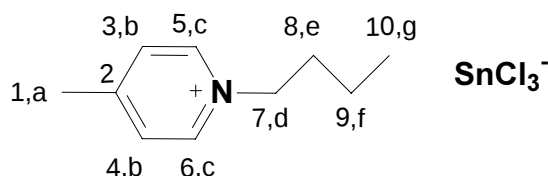
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=8.8$ ppm (s, 1H, H_a); 7.3 ppm (d, $^3J_{cd}=10$ Hz, 2H, H_c, H_d); 4.1 ppm (t, $^3J_{ef}=7.4$ Hz, 2H, H_e); 3.9 ppm (s, 3H, H_b); 1.7 ppm (m, 2H, H_f); 1.2 ppm (m, 2H, H_g); 0.7 ppm (t, $^3J_{hg}=7.4$ Hz, 3H, H_h).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=136$ ppm (C_1); 124–123 ppm (C_3, C_4); 50 ppm (C_5); 38 ppm (C_2); 32 ppm (C_6); 20 ppm (C_7); 14 ppm (C_8) ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (112 MHz, CDCl_3): $\delta=-179$ ppm.

6.5.2.2 4-MBP Cl/ SnCl_2 (1:1,04)

Zu 1 eq BMIM Cl werden 1,04 eq SnCl_2 hinzugefügt und bei 60 °C so lange gerührt bis die Mischung vollständig verflüssigt ist. Die Schmelze ist flüssig bei Raumtemperatur.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.5 ppm(d, $^3J_{cb}$ = 6.0 Hz, 2H, H_c); 7.6 ppm (d, $^3J_{bc}$ = 6.0 Hz, 2H, H_b); 4.3 - 4.2 ppm(m, 2H, H_d); 2.2 ppm (s, 3H, H_a); 1.6 - 1.5 ppm (m, 2H, H_e); 0.9 - 0.8 ppm (m, 2H, H_f); 0.4 ppm (t, $^3J_{gf}$ = 7.0 Hz, 3H, H_g).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 159 ppm (C2); 144 - 128 ppm (C3 - C6); 61 ppm (C7); 33 ppm (C1); 23 ppm (C8); 19 ppm (C9); 14 ppm (C10).

6.5.3 Darstellung der neutralen Schmelzen

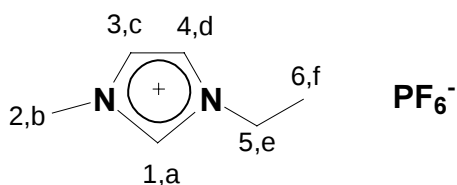
6.5.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung wasserunlöslicher Schmelzen

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an [113]. In einem Rundkolben werden 0,1 mol eines Chloridsalzes in 50 ml Wasser gelöst und mit 0,15 mol der starken Brønstedsäure (am günstigsten in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung) unter Eisbadkühlung vorsichtig versetzt. Dabei fällt das Produkt direkt als Feststoff aus oder bildet eine zweite, leicht gelbliche Phase. Man lässt den Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die obere Wasserphase wird abgossen und die ionische Flüssigkeit säurefrei gewaschen. Dazu wird die gebildete ionische Flüssigkeit so lange mit Wasser gewaschen, bis die erhaltene Waschlösung neutral ist. Zur Entfernung des Wassers aus der ionischen Flüssigkeit wird diese über Nacht bei 60 °C am HV getrocknet. Die Effektivität der Trocknung wird durch IR-Spektroskopie überprüft.

6.5.3.1.1 *N*-Alkyl-*N*'-methylimidazolium-hexafluorophosphat (*RMIM PF*₆)

6.5.3.1.1.1 *N*-Ethyl-*N*'-methylimidazoliumhexafluorophosphat (*EMIM PF*₆)

Man erhält mit 85 %iger Ausbeute einen farblosen Feststoff mit einem Smp. von 58 - 62 °C.



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =9.6 ppm (s, 1H, H_a); δ =7.26 ppm (d, 1H, H_c); δ =7.24 ppm (d, 1H, H_d); δ =3.9 ppm (q, 2H, H_e); δ =3.6 ppm (s, 3H, H_b); δ =1.2 ppm (t, 3H, H_f).

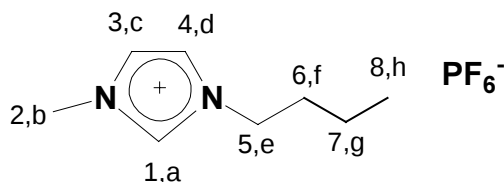
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ =137 ppm (C1); δ =124-122 ppm (C3, C4); δ =45 ppm (C5); δ =36 ppm (C2); δ =16 ppm (C6).

^{31}P -NMR (121 Mhz): -143.08 (Heptett, J =710 Hz).

^{19}F -NMR (281 Mhz): - 72.5 (d, J =710 Hz).

6.5.3.1.1.2 Darstellung von *N*-Butyl-*N'*-methylimidazoliumhexafluorophosphat (BMIM PF_6)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.3.1 erhält man BMIM PF_6 in 90%iger Ausbeute. Die Substanz fällt in der Regel als viskose, schwach gelbliche Flüssigkeit an. Wenn BMIM PF_6 kristallisiert, schmelzen die gebildeten Kristalle bei 64 °C.



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =9.9 ppm (s, 1H, H_a); δ =7.26 ppm (d, 1H, H_c); δ =7.24 ppm (d, 1H, H_d); δ =4.1 ppm (t, 2H, H_e); δ =3.9 ppm (s, 2H, H_b); δ =1.6 ppm (m, 2H, H_f); δ =1.2 ppm (m, 2H, H_g); δ =0.8 ppm (t, 3H, H_h).

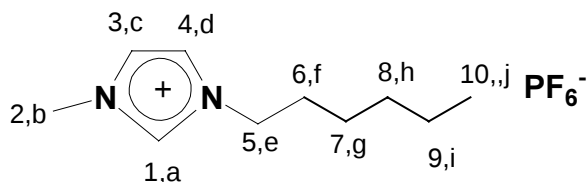
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ =137 ppm (C1); δ =124-122 ppm (C3, C4); δ =50 ppm (C5); δ =36 ppm (C2); δ =33 ppm (C6); δ =20 ppm (C7); δ =14 ppm (C8).

^{31}P -NMR (121 Mhz): -143.08 (Heptett, J =710 Hz).

^{19}F -NMR (281 Mhz): - 72.5 (d, J =710 Hz).

6.5.3.1.1.3 Darstellung von *N*-Hexyl-*N'*-methylimidazoliumhexafluorophosphat (HMIM PF₆)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.3.1 erhält man HMIM PF₆ in 90%iger Ausbeute. Die Substanz fällt in der Regel als viskose, schwach gelbliche Flüssigkeit an.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.9 ppm (s,1H,H_a); δ=7.26 ppm (d,1H,H_c); δ=7.24 ppm (d,1H,H_d); δ=4.1 ppm (t,2H,H_e); δ=3.9 ppm (s,2H,H_b); δ=1.6 ppm (m,2H,H_f); δ=1.2 ppm (m,6H,H_{g,h,i}); δ=0.8 ppm (t,3H,H_j).

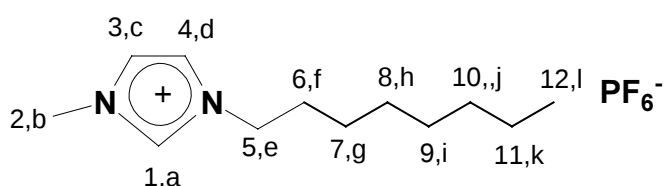
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 ppm (C2); δ=29-24 ppm (C6-C8); δ=20 ppm (C9); δ=13 ppm (C10).

³¹P-NMR (121 Mhz): -143.08 (Heptett, J=710 Hz).

¹⁹F-NMR (281 Mhz): - 72.5 (d, J=710 Hz).

6.5.3.1.1.4 Darstellung von *N*-Octyl-*N'*-methylimidazoliumhexafluorophosphat (OMIM PF₆)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 6.5.3.1 erhält man HMIM PF₆ in 90%iger Ausbeute. Die Substanz fällt in der Regel als viskose, schwach gelbliche Flüssigkeit an.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.3 ppm (s,1H,H_a); δ=7.26 ppm (d,1H,H_c); δ=7.24 ppm (d,1H,H_d); δ=4.1 ppm (t,2H,H_e); δ=3.9 ppm (s,2H,H_b); δ=1.6 ppm (m,2H,H_f); δ=1.2 ppm (m,10H,H_{g,h,i,j,k}); δ=0.8 ppm (t,3H,H_l).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 ppm (C2); δ=29-24 ppm (C6-C10); δ=20 ppm (C11); δ=13 ppm (C12).

³¹P-NMR (121 Mhz): -143.08 (Heptett, J=710 Hz).

¹⁹F-NMR (281 Mhz): - 72.5 (d, J=710 Hz).

6.5.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung wasserlöslicher Schmelzen

6.5.3.2.1 über Extraktion mit Methylenchlorid

In einem Rundkolben werden 0,1 mol eines Chloridsalzes in 50 ml Wasser gelöst und mit 0,15 mol der starken Brønstedsäure (am günstigsten in Form einer konzentrierten wäßrigen Lösung) unter Eisbadkühlung vorsichtig versetzt. Nach der Umsetzung mit der starken Brønstedsäure über Nacht, wird die entstandene Lösung 5 mal mit gleichem Volumen Methylenchlorid extrahiert. Die gesammelten Methylenchloridphasen werden mit sehr wenig Wasser gewaschen, um letzte Säurespuren zu entfernen. Man engt die Lösung am HV ein und trocknet sie ebenfalls über Nacht bei 60 °C am HV.

6.5.3.2.2 über Ionenaustauscherharz

Das in der Chloridform vorliegende Ionenaustauscher-Harz Amberlyst A27 wird mit dem Natriumsalz des späteren Anions der ionischen Flüssigkeit konditioniert. Dabei wird dieses Salz in Wasser gelöst und über den sich in einer Säule befindlichen Ionenaustauscher gegeben, bis die ablaufende wässrige Lösung Chlorid frei ist. Danach wird der Ionenaustauscher mit Wasser neutral, dann mit Acetonitril wasserfrei gewaschen. Anschließend wird eine 0,1 m Lösung des Kation Cl in Acetonitril auf den Ionenaustauscher gegeben. Die ablaufende Lösung enthält die gewünschte ionische Flüssigkeit in chloridfreier Form in Acetonitril gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels und trocknen bei 60 °C im HV erhält man die ionische Flüssigkeit in einer Ausbeute von ca. 90 % bezogen auf das eingesetzte Kationchlorid.

6.5.3.2.3 über Brønsted-Säure-Base-Reaktion

Zu 1 eq des Amins werden 1 eq der Brønsted-Säure, idealerweise in reiner Form, zugegeben. Dabei wird die Mischung so lange bei 60 °C gerührt, bis diese vollkommen verflüssigt ist.

6.5.3.2.4 über direkte Alkylierung, bzw. Quaternisierung des Amins

Zu 1 eq des tertiären Amins werden 1,1 eq des Alkylierungsmittels (z.B. p-Toluolsulfonsäureester, Dimethylsulfat) zugegeben und gerührt. Je nach Stärke des Alkylierungsmittels muß evt. auf ca. 60 °C erhitzt werden. Anschließend wird das überschüssige Alkylierungs-

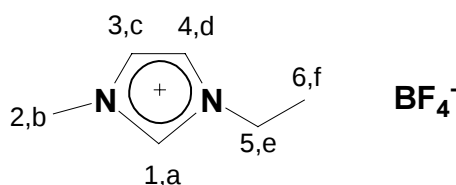
mittel bei 60 – 100 °C im HV abgezogen. Man erhält die ionische Flüssigkeit in 100 %iger Ausbeute bezogen auf das Amin.

6.5.3.2.5 *N*-Alkyl-*N*'-methylimidazolium-tetrafluoroborat (*RMIM BF₄*)

Diese ionischen Flüssigkeiten wurden von Herrn Claus Hilgers hergestellt, dem an dieser Stelle herzlich dafür gedankt wird. Nach der AAV 6.5.3.2.1 wurden diese bei Raumtemperatur flüssigen Schmelzen hergestellt.

6.5.3.2.5.1 *Darstellung von N-Ethyl-N*'-methylimidazoliumtetrafluoroborat (*EMIM BF₄*)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man EMIM BF₄ in 55 %iger Ausbeute als viskose, gelbe Flüssigkeit.



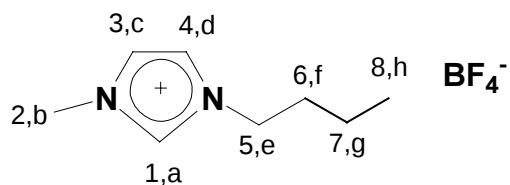
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.6 ppm (s, 1H, H_a); δ=7.26 ppm (d, 1H, H_c); δ=7.24 ppm (d, 1H, H_d); δ=3.9 ppm (q, 2H, H_e); δ=3.6 ppm (s, 3H, H_b); δ=1.2 ppm (t, 3H, H_f).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3, C4); δ=45 ppm (C5); δ=36 ppm (C2); δ=16 ppm (C6).

¹⁹F-NMR (281 MHz, CDCl₃): δ= -151,3 ppm (d, ¹J(BF)= 22 Hz)

6.5.3.2.5.2 Darstellung von *N*-Butyl-*N'*-methylimidazoliumtetrafluoroborat (BMIM BF₄)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man BMIM BF₄ in 51 %iger Ausbeute als viskose, gelbe Flüssigkeit.



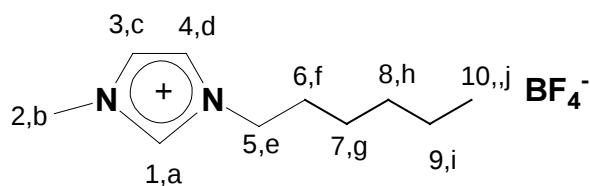
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.9 ppm (s, 1H, H_a); δ=7.26 ppm (d, 1H, H_c); δ=7.24 ppm (d, 1H, H_d); δ=4.1 ppm (t, 2H, H_e); δ=3.9 ppm (s, 2H, H_b); δ=1.6 ppm (m, 2H, H_f); δ=1.2 ppm (m, 2H, H_g); δ=0.8 ppm (t, 3H, H_h).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3, C4); δ=50 ppm (C5); δ=36 ppm (C2); δ=33 ppm (C6); δ=20 ppm (C7); δ=14 ppm (C8).

¹⁹F-NMR (281 MHz, CDCl₃): δ= -151,3 ppm (d, ¹J(BF)= 22 Hz)

6.5.3.2.5.3 Darstellung von *N*-Hexyl-*N'*-methylimidazoliumtetrafluoroborat (HMIM BF₄)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man HMIM BF₄ in 49 %iger Ausbeute als viskose, gelbe Flüssigkeit.



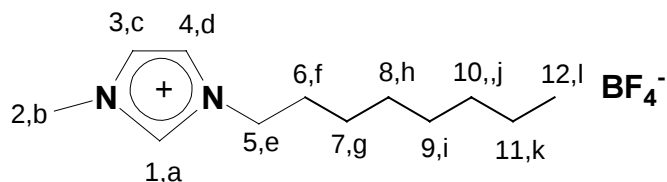
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.9 ppm (s, 1H, H_a); δ=7.26 ppm (d, 1H, H_c); δ=7.24 ppm (d, 1H, H_d); δ=4.1 ppm (t, 2H, H_e); δ=3.9 ppm (s, 2H, H_b); δ=1.6 ppm (m, 2H, H_f); δ=1.2 ppm (m, 6H, H_{g,h,i}); δ=0.8 ppm (t, 3H, H_j).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3, C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 ppm (C2); δ=29-24 ppm (C6-C8); δ=20 ppm (C9); δ=13 ppm (C10).

¹⁹F-NMR (281 MHz, CDCl₃): δ= -151,3 ppm (d, ¹J(BF)= 22 Hz)

6.5.3.2.5.4 Darstellung von *N*-Octyl-*N'*-methylimidazoliumtetrafluoroborat (OMIM BF₄)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man OMIM BF₄ in 45 %iger Ausbeute als viskose, gelbe Flüssigkeit.



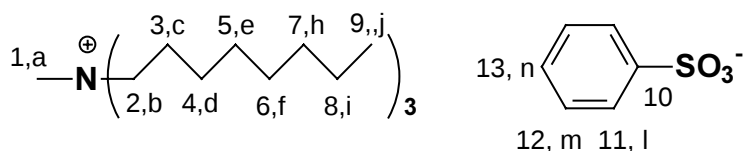
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.3 ppm (s,1H,H_a); δ=7.26 ppm (d,1H,H_c); δ=7.24 ppm (d,1H,H_d); δ=4.1 ppm (t,2H,H_e); δ=3.9 ppm (s,2H,H_b); δ=1.6 ppm (m,2H,H_f); δ=1.2 ppm (m,10H,H_{g,h,i,j,k}); δ=0.8 ppm (t,3H,H_l).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 ppm (C2); δ=29-24 ppm (C6-C10); δ=20 ppm (C11); δ=13 ppm (C12).

¹⁹F-NMR (281 MHz, CDCl₃): δ= -151,3 ppm (d, ¹J(BF)= 22 Hz)

6.5.3.2.6 Methyltrioctylammonium-benzolsulfonat (CH₃NOct₃ PhSO₃)

Nach der AAV 6.5.3.2.2 wurde diese, bei Raumtemperatur flüssige Verbindung hergestellt.

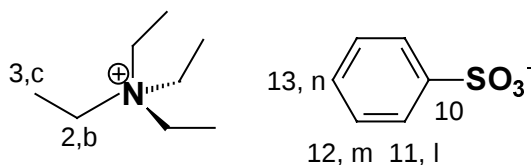


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.4 ppm (d,2H,H_i); δ=7.0 ppm (d,2H,H_m); δ=2.8 ppm (m,6H,H_b), δ=2.7 ppm (s,3H,H_a); δ=1.2 ppm (m,6H,H_h); δ=1.0 ppm (m,24H,H_{c,d,e,f}); δ=0.8 ppm (t,9H,H_j).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=144-126 ppm (C10-C13); δ= 47 ppm (C2); δ= 34-22 ppm (C3-C7); δ= 21 ppm (C1); δ= 13 ppm (C8).

6.5.3.2.7 Tetraethylammonium- benzolsulfonat ($\text{Et}_4\text{N PhSO}_3$)

Nach der AAV 6.5.3.2.2 wurde diese Verbindung mit einem Smp. von 95 °C hergestellt.

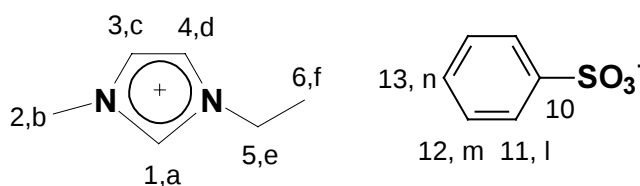


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.8$ ppm (m, 2H, H_1); $\delta=7.3$ ppm (m, 3H, $\text{H}_{m,n}$); $\delta=3.0$ ppm (m, 8H, H_b); $\delta=1.1$ ppm (t, 12H, H_c).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=145\text{--}127$ ppm (C10-C13); $\delta=48$ ppm (C2); $\delta=8$ ppm (C3).

6.5.3.2.8 *N*-Ethyl-*N'*-methylimidazolium-benzolsulfonat (EMIM PhSO_3)

Nach der AAV 6.5.3.2.2 wurde diese Verbindung mit einem Smp. von 47 °C hergestellt.

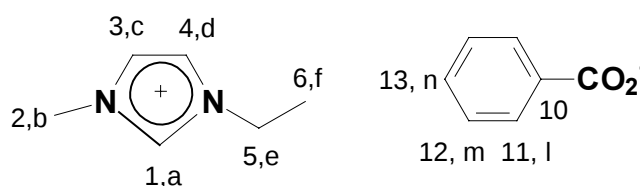


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=9.3$ ppm (s, 1H, H_a); $\delta=7.7$ ppm (d, 2H, H_1); $\delta=7.26$ ppm (d, 1H, H_c); $\delta=7.24$ ppm (d, 1H, H_d); $\delta=7.1$ ppm (m, 3H, $\text{H}_{m,n}$); $\delta=3.9$ ppm (q, 2H, H_e); $\delta=3.6$ ppm (s, 3H, H_b); $\delta=1.2$ ppm (t, 3H, H_f).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=147$ ppm (C10); $\delta=137$ ppm (C1); $\delta=129\text{--}126$ ppm (C11-13); $\delta=124\text{--}122$ ppm (C3, C4); $\delta=45$ ppm (C5); $\delta=36$ ppm (C2); $\delta=16$ ppm (C6).

6.5.3.2.9 *N*-Ethyl-*N'*-methylimidazolium-benzoat (EMIM PhCO_2)

Nach der AAV 6.5.3.2.2 wurde diese bei Raumtemperatur flüssige Verbindung mit dem hergestellt.



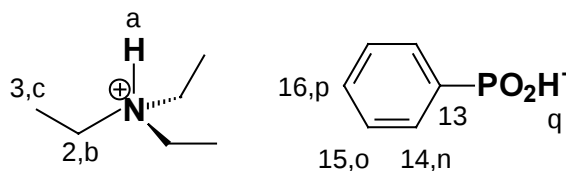
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=10.0$ ppm (s, 1H, H_a); $\delta=6.9$ ppm (d, 2H, H_i); $\delta=7.53$ ppm (d, 1H, H_c); $\delta=7.50$ ppm (d, 1H, H_d); $\delta=6.8$ ppm (m, 3H, $\text{H}_{m,n}$); $\delta=3.6$ ppm (q, 2H, H_e); $\delta=3.3$ ppm (s, 3H, H_b); $\delta=0.8$ ppm (t, 3H, H_f).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=172$ ppm (C10); $\delta=140$ ppm (C1); $\delta=129-127$ ppm (C11-13); $\delta=124-121$ ppm (C3, C4); $\delta=45$ ppm (C5); $\delta=36$ ppm (C2); $\delta=16$ ppm (C6).

6.5.3.2.10 Trialkylammonium-phenylphosphinat ($\text{HNR}_3 \text{PhPO}_2\text{H}$)

Nach der AAV 6.5.3.2.3 wurden diese bei Raumtemperatur flüssigen Trialkylammonium-phenylphosphinat Schmelzen hergestellt.

6.5.3.2.10.1 Triethylammonium-phenylphosphinat ($\text{HNEt}_3 \text{PhPO}_2\text{H}$):

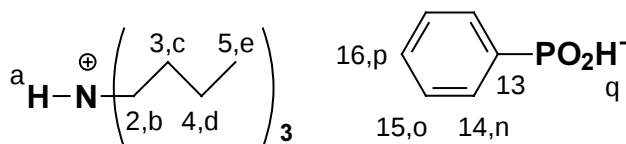


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.7-7.4$ ppm (m, 4H, $\text{H}_{n,o}$), $\delta=7.5$ ppm (d, 1H, H_p), $\delta=7.19$ ppm ($^2J(\text{P-H})= 570$ Hz, d, 1H, H_p), $\delta=3.1$ ppm (m, 6H, H_b), $\delta=2.7$ ppm (s, 3H, H_a), $\delta=1.0$ ppm (t, 9H, H_c).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=132-128$ ppm (C13-C16); $\delta= 47$ ppm (C2); $\delta= 21$ ppm (C1); $\delta= 8$ ppm (C3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta=19.4$ ppm (s).

6.5.3.2.10.2 Tributylammonium-phenylphosphinat ($\text{HNBut}_3 \text{PhPO}_2\text{H}$)

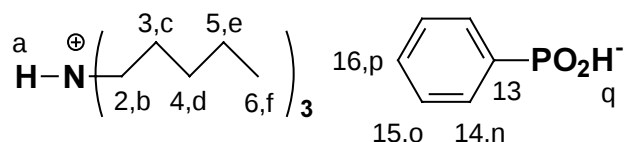


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.7-7.4$ ppm (m, 4H, $\text{H}_{n,o}$), $\delta=7.5$ ppm (d, 1H, H_p), $\delta=7.19$ ppm ($^2J(\text{P-H})= 570$ Hz, d, 1H, H_p), $\delta=2.8$ ppm (m, 6H, H_b), $\delta=2.7$ ppm (s, 3H, H_a), $\delta=1.2$ ppm (m, 6H, H_e); $\delta=0.8$ ppm (m, 6H, H_d); $\delta=0.4$ ppm (t, 9H, H_c).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta=132\text{-}128$ ppm (C13-C16); $\delta= 47$ ppm (C2); $\delta= 33\text{-}22$ ppm (C3,C4); $\delta= 21$ ppm (C1) $\delta= 13$ ppm (C5).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta=19.4$ ppm (s).

6.5.3.2.10.3 Tripentylammonium-phenylphosphinat ($\text{HNPent}_3 \text{PhPO}_2\text{H}$)

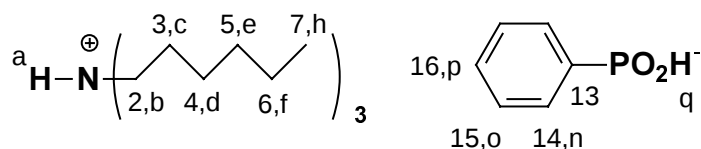


^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.7\text{-}7.4$ ppm (m,4H, $\text{H}_{n,o}$), $\delta=7.5$ ppm (d,1H, H_p), $\delta=7.19$ ppm ($^2\text{J}(\text{P-H})= 570$ Hz,d,1H, H_p); $\delta=2.8$ ppm (m,6H, H_b), $\delta=2.7$ ppm (s,3H, H_a), $\delta=2.2$ ppm (s,3H, H_o), $\delta=1.2$ ppm (m,6H, H_e); $\delta=1.0$ ppm (m,12H, $\text{H}_{c,d}$); $\delta=0.6$ ppm (t,9H, H_f).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta=132\text{-}128$ ppm (C10-C13); $\delta= 47$ ppm (C2); $\delta= 34\text{-}22$ ppm (C3,C4,C5); $\delta= 21$ ppm (C1) $\delta= 14$ ppm (C6).

$^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta=19.4$ ppm (s).

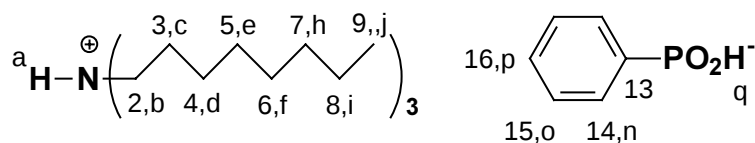
6.5.3.2.10.4 Trihexylammonium-phenylphosphinat ($\text{HNHex}_3 \text{PhPO}_2\text{H}$)



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.7\text{-}7.4$ ppm (m,4H, $\text{H}_{n,o}$); $\delta=7.5$ ppm (d,1H, H_p); $\delta=7.19$ ppm ($^2\text{J}(\text{P-H})= 570$ Hz,d,1H, H_p); $\delta=2.8$ ppm (m,6H, H_b); $\delta=2.7$ ppm (s,3H, H_a); $\delta=2.2$ ppm (s,3H, H_o); $\delta=1.2$ ppm (m,6H, H_f); $\delta=1.0$ ppm (m,18H, $\text{H}_{c,d,e}$); $\delta=0.8$ ppm (t,9H, H_h).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta=132\text{-}128$ ppm (C10-C13); $\delta= 47$ ppm (C2); $\delta= 34\text{-}22$ ppm (C3-C6); $\delta= 21$ ppm (C1) $\delta= 13$ ppm (C7).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta=19.4$ ppm (s).

6.5.3.2.10.5 Trioctylammonium-phenylphosphinat ($\text{HNOct}_3 \text{PhPO}_2\text{H}$)

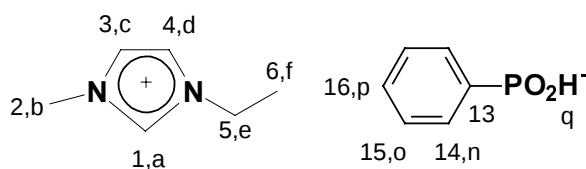
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =7.7-7.4 ppm (m, 4H, $\text{H}_{n,o}$); δ =7.5 ppm (d, 1H, H_p); δ =7.19 ppm ($^2\text{J}(\text{P-H})$ = 570 Hz, d, 1H, H_p); δ =2.8 ppm (m, 6H, H_b); δ =2.7 ppm (s, 3H, H_a); δ =2.2 ppm (s, 3H, H_o); δ =1.2 ppm (m, 6H, H_g); δ =1.0 ppm (m, 24H, $\text{H}_{c,d,e,f}$); δ =0.8 ppm (t, 9H, H_j).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ =132-128 ppm (C10-C13); δ = 47 ppm (C2); δ = 34-22 ppm (C3-C7); δ = 21 ppm (C1) δ = 13 ppm (C8).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ =19.4 ppm (s).

6.5.3.2.11 N-Alkyl-N'-methylimidazolium- phenylphosphinat ($\text{RMIM PhPO}_2\text{H}$)

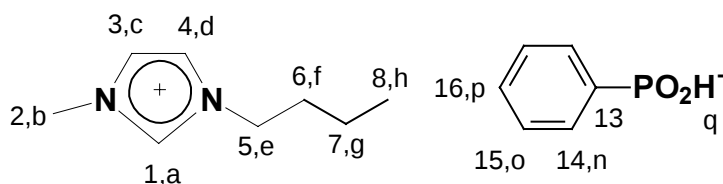
Nach der AAV 6.5.3.2.2 wurden diese bei Raumtemperatur flüssigen Schmelzen hergestellt.

6.5.3.2.11.1 N-Ethyl-N'-methylimidazolium-phenylphosphinat ($\text{EMIM PhPO}_2\text{H}$)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ =9.6 ppm (s, 1H, H_a); δ =7.7-7.4 ppm (m, 4H, $\text{H}_{n,o}$); δ =7.5 ppm (d, 1H, H_p); δ =7.26 ppm (d, 1H, H_c); δ =7.24 ppm (d, 1H, H_d); δ =7.19 ppm ($^2\text{J}(\text{P-H})$ = 570 Hz, d, 1H, H_q); δ =3.9 ppm (q, 2H, H_e); δ =3.6 ppm (s, 3H, H_b); δ =1.2 ppm (t, 3H, H_f).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ =147 ppm (C10); δ =137 ppm (C1); δ =132-128 ppm (C13-16); δ =124-122 ppm (C3, C4); δ =45 ppm (C5); δ =36 ppm (C2); δ =16 ppm (C6).

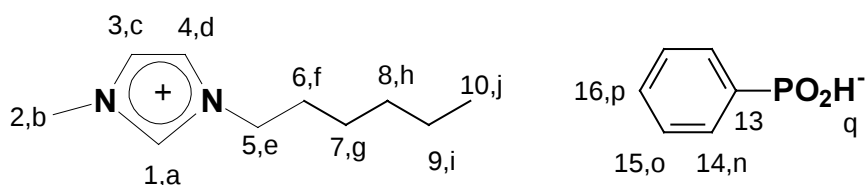
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): δ =19.4 ppm (s).

6.5.3.2.11.2 *N*-Butyl-*N'*-methylimidazolium-phenylphosphinat (BMIM PhPO₂H)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.9 ppm (s,1H,H_a); δ=7.7-7.4 ppm (m,4H,H_{n,o}); δ=7.5 ppm (d,1H,H_p); δ=7.26 ppm (d,1H,H_c); δ=7.24 ppm (d,1H,H_d); δ=7.5 ppm (²J(P-H)= 570 Hz,d,1H,H_q); δ=4.1 ppm (t,2H,H_e); δ=3.9 ppm (s,2H,H_b); δ=1.6 ppm (m,2H,H_f); δ=1.2 ppm (m,2H,H_g); δ=0.8 ppm (t,3H,H_h).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=132-128 ppm (C13-16); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=50 ppm (C5); δ=36 ppm (C2); δ=33 ppm (C6); δ=20 ppm (C7); δ=14 ppm (C8).

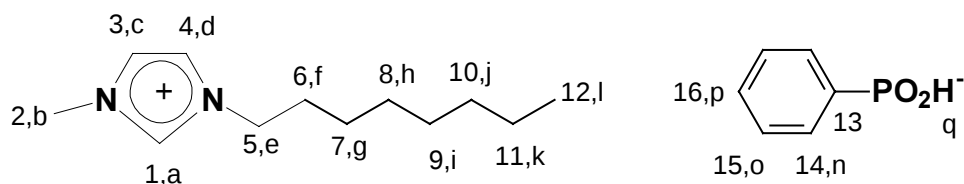
³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ=19.4 ppm (s).

6.5.3.2.11.3 *N*-Hexyl-*N'*-methylimidazolium-phenylphosphinat (HMIM PhPO₂H)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.9 ppm (s,1H,H_a); δ=7.7-7.4 ppm (m,4H,H_{n,o}); δ=7.5 ppm (d,1H,H_p); δ=7.26 ppm (d,1H,H_c); δ=7.24 ppm (d,1H,H_d); δ=7.5 ppm (²J(P-H)= 570 Hz,d,1H,H_q); δ=4.1 ppm (t,2H,H_e); δ=3.9 ppm (s,2H,H_b); δ=1.6 ppm (m,2H,H_f); δ=1.2 ppm (m,6H,H_{g,h,i}); δ=0.8 ppm (t,3H,H_j).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=132-128 ppm (C13-16); δ=124-122 ppm (C3,C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 ppm (C2); δ=29-24 ppm (C6-C8); δ=20 ppm (C9); δ=13 ppm (C10).

³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ=19.4 ppm (s)

6.5.3.2.11.4 *N-Octyl-N'-methylimidazolium-phenylphosphinat (OMIM PhPO₂H)*

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.3 ppm (s, 1H, H_a); δ=7.7-7.4 ppm (m, 4H, H_{n,o}); δ=7.5 ppm (d, 1H, H_p); δ=7.26 ppm (d, 1H, H_c); δ=7.24 ppm (d, 1H, H_d); δ=7.5 ppm (²J(P-H)= 570 Hz, d, 1H, H_q); δ=4.1 ppm (t, 2H, H_e); δ=3.9 ppm (s, 2H, H_b); δ=1.6 ppm (m, 2H, H_f); δ=1.2 ppm (m, 10H, H_{g,h,i,j,k}); δ=0.8 ppm (t, 3H, H_l).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=137 ppm (C1); δ=132-128 ppm (C13-16); δ=124-122 ppm (C3, C4); δ=48 ppm (C5); δ=35 ppm (C2); δ=29-24 ppm (C6-C10); δ=20 ppm (C11); δ=13 ppm (C12).

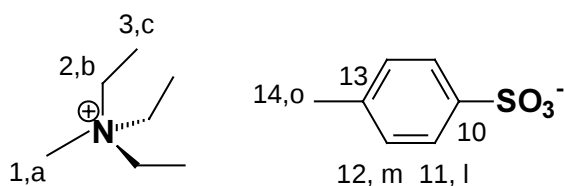
³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ=19.4 ppm (s).

6.5.3.2.12 *Methyltrialkylammonium-tosylat (CH₃NEt₃ TOS)*

Nach der AAV 6.5.3.2.4 wurde diese Verbindungen hergestellt.

6.5.3.2.12.1 *Methyltriethylammonium-tosylat (CH₃NEt₃ TOS)*

Smp.: 74 - 77 °C

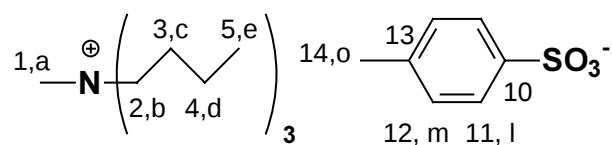


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.6 ppm (d, 2H, H_l), δ=7.0 ppm (d, 2H, H_m), δ=3.1 ppm (m, 6H, H_b), δ=2.7 ppm (s, 3H, H_a), δ=2.2 ppm (s, 3H, H_o), δ=1.0 ppm (t, 9H, H_c).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=144-126 ppm (C10-C14); δ= 47 ppm (C2); δ= 21 ppm (C1); δ= 8 ppm (C3).

6.5.3.2.12.2 Methyltributylammonium-tosylat (CH_3NBut_3 TOS)

Smp.: 70 – 74 °C

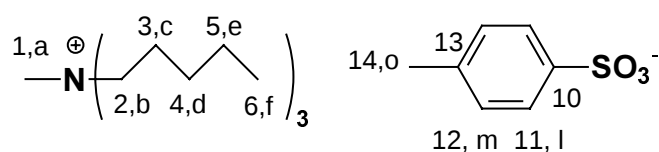


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.4$ ppm (d,2H, H_l), $\delta=7.0$ ppm (d,2H, H_m), $\delta=2.8$ ppm (m,6H, H_b), $\delta=2.7$ ppm (s,3H, H_a), $\delta=2.2$ ppm (s,3H, H_o), $\delta=1.2$ ppm (m,6H, H_e); $\delta=0.8$ ppm (m,6H, H_d); $\delta=0.4$ ppm (t,9H, H_e).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=144\text{--}126$ ppm (C10-C14); $\delta= 47$ ppm (C2); $\delta= 33\text{--}22$ ppm (C3,C4); $\delta= 21$ ppm (C1) $\delta= 13$ ppm (C5).

6.5.3.2.12.3 Methyltripentylammonium-tosylat ($\text{CH}_3\text{NPent}_3$ TOS)

Smp.: 70 – 73 °C

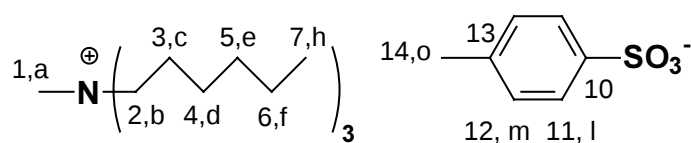


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.4$ ppm (d,2H, H_l), $\delta=7.0$ ppm (d,2H, H_m), $\delta=2.8$ ppm (m,6H, H_b), $\delta=2.7$ ppm (s,3H, H_a), $\delta=2.2$ ppm (s,3H, H_o), $\delta=1.2$ ppm (m,6H, H_e); $\delta=1.0$ ppm (m,12H, $\text{H}_{\text{c,d}}$); $\delta=0.6$ ppm (t,9H, H_f).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=144\text{--}126$ ppm (C10-C14); $\delta= 47$ ppm (C2); $\delta= 34\text{--}22$ ppm (C3,C4,C5); $\delta= 21$ ppm (C1) $\delta= 14$ ppm (C6).

6.5.3.2.12.4 Methyltrihexylammonium-tosylat (CH_3Hex_3 TOS)

Smp.: 68 – 70 °C

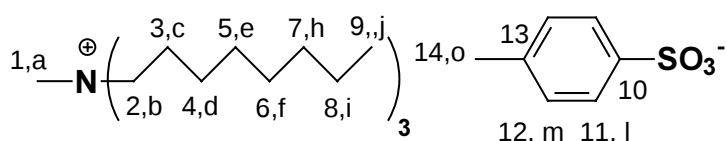


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.4 ppm (d,2H,H_l), δ=7.0 ppm (d,2H,H_m), δ=2.8 ppm (m,6H,H_b), δ=2.7 ppm (s,3H,H_a), δ=2.2 ppm (s,3H,H_o), δ=1.2 ppm (m,6H,H_f); δ=1.0 ppm (m,18H,H_{c,d,e}); δ=0.8 ppm (t,9H,H_h).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=144-126 ppm (C10-C14); δ= 47 ppm (C2); δ= 34-22 ppm (C3-C6); δ= 21 ppm (C1) δ= 13 ppm (C7).

6.5.3.2.12.5 Methyltriocetylammmonium-tosylat (CH₃NOct₃ TOS)

Smp.: 65 – 68 °C

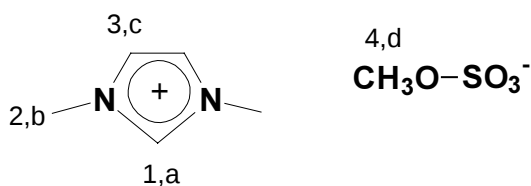


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.4 ppm (d,2H,H_l), δ=7.0 ppm (d,2H,H_m), δ=2.8 ppm (m,6H,H_b), δ=2.7 ppm (s,3H,H_a), δ=2.2 ppm (s,3H,H_o), δ=1.2 ppm (m,6H,H_h); δ=1.0 ppm (m,24H,H_{c,d,e,f}); δ=0.8 ppm (t,9H,H_j).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=144-126 ppm (C10-C14); δ= 47 ppm (C2); δ= 34-22 ppm (C3-C7); δ= 21 ppm (C1) δ= 13 ppm (C8).

6.5.3.2.13 N-Methyl-N'-methylimidazolium-methylsulfonat (MMIM CH₃SO₄)

Nach der AAV 6.5.3.2.4 wurde diese bei Raumtemperatur flüssige Schmelze mit hergestellt.



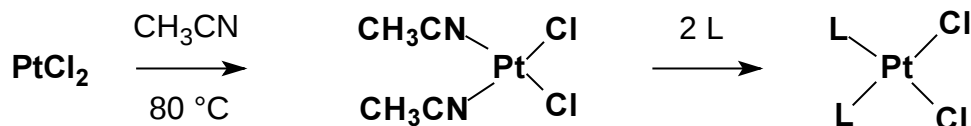
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=9.2 ppm (s,1H,H_a); δ=6.9 ppm (d,2H,H_c); δ=3.3 ppm (s,6H,H_b); δ=2.9 ppm (s,3H,H_d).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=136 ppm (C1); δ=123 ppm (C3); δ=53 ppm (C4); δ=35 ppm (C2).

6.6 Darstellung der Katalysator-Systeme

6.6.1 Darstellung der Pt-Katalysator-Systeme

Alle Dichlorokomplexe wurden, soweit nicht anders angegeben, nach der nachfolgend beschriebenen Methode dargestellt [14]. Bei der Synthese fallen die Platinkomplexe als weiße Pulver mit Ausbeuten zwischen 75 und 90 % an.



In 10 ml Acetonitril wird eine Suspension von 1 mmol PtCl_2 bis zur vollständigen Auflösung (ca. 2 h) unter Rückfluß gekocht. Aus der trüben Suspension entsteht eine klare gelbe Lösung. Anschließend wird zu der noch heißen Lösung 1 mmol eines zweizähnigen Liganden bzw. 2 mmol PPh_3 zugegeben. Für eine weitere Stunde wird unter Rückfluß gekocht. In dieser Zeit entfärbt sich die Lösung und ein weißer Niederschlag fällt aus. Der Niederschlag wird unter Schutzgas filtriert, 2 mal mit einer geringen Menge Acetonitril gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

6.6.1.1 cis-Dichlorobis(triphenylphosphino)platin(II) $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2]$

Lit.: [152]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.47 ppm (m, 12H); 7.30 ppm (m, 6H); 7.14 ppm (m, 12H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): 14.86 ppm (s, $^1J(\text{Pt-P}) = 3672$ Hz).

6.6.1.2 Dichloro[1,2-bis(diphenylphosphino)ethan- $\kappa^2\text{P,P'}$]Platin(II) $[(\text{dppe})\text{PtCl}_2]$

Lit.: [153]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.83 ppm (m, 8H), 7.46 ppm (m, 12H), 2.32 ppm (m, 4H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): 141.71 ppm (s, $^1J(\text{Pt-P}) = 3620$ Hz).

6.6.1.3 Dichloro[4,6-bis(diphenylphosphino)-10,10-dimethylphenoxasilin- $\kappa^2\text{P},\text{P}'$]Platin(II) [SiXantphos)PtCl₂]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.67 ppm (d, 2H), 7.53 ppm (t, 2H), 7.22 ppm (m, 10H), 7.04 ppm (m, 4H), 6.93 ppm (m, 8H), 0.63 ppm (s, 6H).

³¹P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃): 8.26 ppm (s, ¹J(Pt-P)= 3661 Hz).

6.6.2 Darstellung der Rh-Katalysator-Systeme

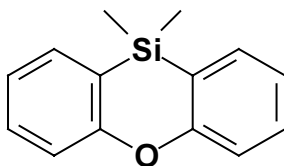
Rhodiumdicarbonylacetylacetonat Rh(CO)₂(acac) wurde ohne weitere Aufarbeitung in die Katalyse eingesetzt. Die Komplexbildung mit den entsprechenden Liganden zum aktiven Katalysator erfolgte unter Katalysebedingungen in situ.

6.7 Liganden-Synthesen

6.7.1 Synthese von 4,6-Bis(diphenylphosphinyl)-10,10-dimethyl-10H-phenoxasilin (*SiXantphos*) 2

Die Darstellung des SiXantphos-Liganden verläuft in Anlehnung an [154] über folgende Stufen. Die Darstellung des 10,10-Dimethylphenoxasilin wurde von P. Meessen durchgeführt.

6.7.1.1 10,10-Dimethylphenoxasilin

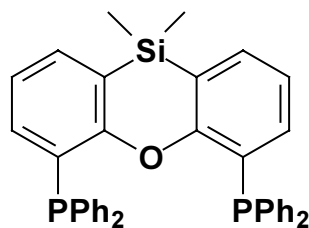


In einen Rundkolben mit Tropftrichter werden unter Eisbadkühlung 74,4 ml *n*-BuLi (1,39 m Lösung in Hexan, 103,4 mmol) und 15,6 ml TMEDA (12,0 g, 103,4 mmol) vorgelegt. 7,46 ml Diphenylether (8,0 g, 47,0 mmol) werden in 35 ml THF gelöst und langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht nach. In einem mit zwei Tropftrichtern ausgestatteten Rundkolben legt man 40 ml Diphenylether vor und tropft simultan die Lösung des lithiierten Diphenylethers und eine Lösung von 6,0 ml Dichlordimethylsilan (6,36 g, 49,3 mmol) in 60 ml Diethylether innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur zu. Man rührt über Nacht und hydrolysiert die Reaktionsmischung anschließend in 40 ml Wasser. Man trennt die organische Phase ab, rührt einige Minuten unter Zugabe von Aktivkohle, trocknet über wasserfreiem MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab. Der gelbe, ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 2 mbar und einer Temperatur von 108 °C erhält man das Produkt als zunächst klares, leicht gelbes Öl. Beim Abkühlen auf –30 °C wird das Produkt fest und kann aus MeOH umkristallisiert werden.

Ausbeute: 4,5 g farblose Kristalle (42 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.58 ppm (dd, J=1.8 u. 7.3 Hz, 2H), δ=7.46 ppm (dt, J=1.8 u. 7.2 Hz, 2H), δ=7.26 ppm (d, J=8.5 Hz, 2H), δ=7.20 ppm (dt, J=1.0 u. 7.3 Hz, 2H), δ=0.54 ppm (s, 2H, Me₂Si).

¹³C-NMR (75 Mhz, CDCl₃): δ=159.6 ppm, δ=133.8 ppm, δ=131.1 ppm, δ=122.5 ppm, δ=119.0 ppm, δ=117.9 ppm, δ=-0.4 ppm (CH₃).

6.7.1.2 4,6-Bis(diphenylphosphanyl)-10,10-dimethyl-10H-phenoxasilin (*SiXantphos*)2

Zu einer Lösung von 1,36 g 10,10-Dimethylphenoxasilin (6,0 mmol) und 2,8 ml TMEDA (2,1g, 18,0 mmol) in 50 ml Ether tropft man 13,0 ml *n*-BuLi (1,39 m Lösung in Hexan, 18,0 mmol) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 15 min zu und rührt über Nacht bei Raumtemperatur nach. 3,3 ml Chlordiphenylphosphan (3,98 g, 18,0 mmol) werden in 12 ml *n*-Hexan gelöst und langsam zugetropft, wobei die Temperatur mit einem Wasserbad konstant gehalten wird. Man rührt über Nacht nach und destilliert dann das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf und wäscht mit 20 ml entgastem Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel ab und wäscht den gelben, öligen Rückstand mit kaltem Hexan in 3 Portionen zu je 10 ml. Das Produkt fällt als farbloser Feststoff aus, der im HV getrocknet wird.

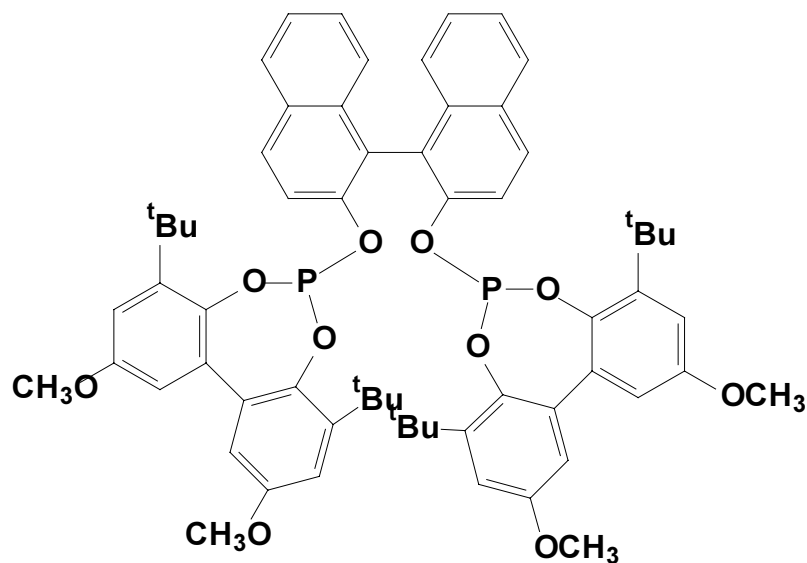
Ausbeute: 2,67 g farbloses Pulver (84 %)

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=7.48$ ppm (dd, $J=1.7$ u. 7.2 Hz, 2H), $\delta=7.34 - 7.18$ ppm (m, 20H), $\delta=6.99$ ppm (t, $J=7.3$ Hz, 2H), $\delta=6.79$ ppm (d, $J=7.4$ Hz, 2H), $\delta=0.50$ ppm (s, 6H, Me_2Si).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta=11.2$ ppm, $\delta=137.9$ ppm (t, $J=6,8$ Hz), $\delta=136.5$ ppm, $\delta=134.5$ ppm, $\delta=134.0$ ppm (t, $J=10.6$ Hz), $\delta=128.0$ ppm, $\delta=127.4$ ppm (t, $J=1011.1$ Hz), $\delta=122.9$ ppm, $\delta=118.6$ ppm, $\delta=-0.3$ ppm (CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta= -17.6$ ppm (s).

6.7.2 2,2'-Bis{((2,2'-bis(4-methoxy-6-^tbutyl)phenoxy)phosphino)-oxy}-1,1'-binaphthyl 3



3

Dieser Phosphitligand wird, in Analogie zu der von Takaya et al. und van Leeuwen et al. [155, 156] beschriebenen Reaktion, durch die Reaktion von Binaphthol und 2,2'-Bis(4-methoxy-6-^tbutyl)phenyl-chlorphosphit von Prof. D. Vogt hergestellt.

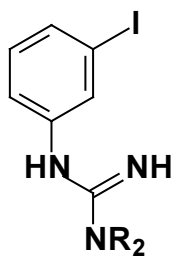
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.8 – 7.1 ppm (4m, 12H, binaphthyl), 6.9 – 6.5 ppm (4d, 8H, bis-phenoxy), 3.75 ppm (s, 6H, OCH₃), 3.8 ppm (s, 6H, OCH₃), 1.1 ppm (s, 18H, ^tbutyl), 1.0 ppm (s, 18H, ^tbutyl)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 134.8 (s, P(OR)₃) ppm.

6.7.3 Synthese von Phenyl[bis-(N,N-dimethylguanidinium-phenyl)]phosphan-hexafluorophosphat **4**

Die Synthese dieses Liganden verläuft in Anlehnung an [157] und [158] über folgende Stufen. Die Vorstufe Phenyl[bis-N,N-dimethylguanidinium-phenyl)]phosphan-diiodid wurde vom Arbeitskreis Prof. Dr. O. Stelzer, BUGH Wuppertal durchgeführt zur Verfügung gestellt.

6.7.3.1 N'-(3-iodophenyl)-N,N-dimethylguanidin



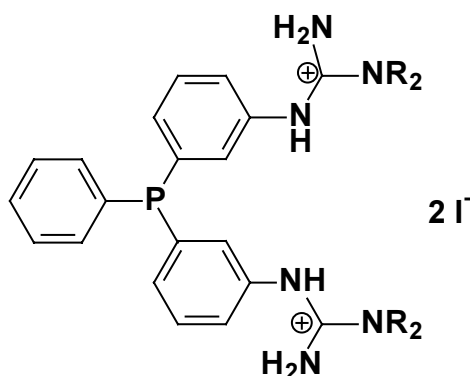
Zu 46,4 g (212,0 mmol) 3-Iodanilin werden 100 ml halbkonzentrierte Salzsäure gegeben. Das ausgefallene 3-Iodphenylammoniumchlorid wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das 3-Iodphenylammoniumchlorid wird mit 14,4 g (205,9 mmol) N,N-Dimethylcarbamidsäurenitril versetzt und die resultierende Reaktionsmischung auf ca. 130 °C erhitzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen, welches dann in ca. 150 ml Wasser gelöst wird. Anschließend werden die wasserunlöslichen Bestandteile abfiltriert und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Danach wird die wässrige Phase mit halbkonzentrierter Kalilauge auf pH 10-12 gestellt und zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Ausbeute: 48,2 g (81,0 %)

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃OD): δ= 3.0 ppm (s,6H), δ= 6.8 –7.3 ppm (m,13H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃OD): δ= 152.6 ppm (C_{ar}-N), δ= 132.6 ppm (ar), δ= 130.5 ppm (ar), δ= 130.9 ppm (ar), δ= 123.0 ppm (ar), δ= 95.0 ppm (C-I), δ= 152.7 ppm (CN₃), δ= 152.7 ppm (NMe₂).

6.7.3.2 Phenyl[bis-(N,N-dimethylguanidinium-phenyl)]phosphan-diiodid



Zu einer Lösung von 32,1 g (111,2 mmol) N'-(3-iodophenyl)-N,N-dimethylguanidin und 6,12 g (55,6 mmol) Phenylphosphan in 150 ml Acetonitril werden 0,26 g (0,225 mmol) Pd[Ph₃P]₄ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 40 h am Rückfluß gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält das Produkt als schwach gelbes Pulver.

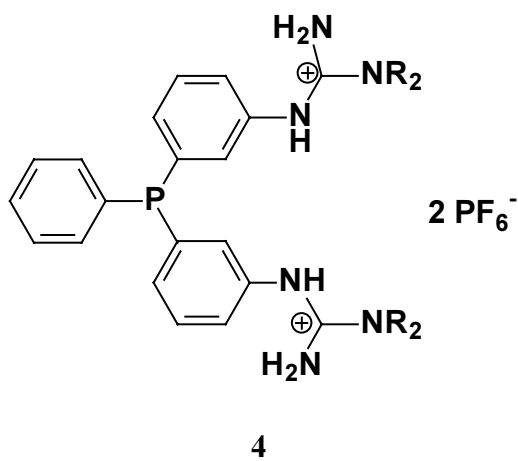
Ausbeute: 37,0 g (97 %)

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃OD): δ= 3.2 ppm (s,12H), δ= 5.1 ppm (s,br,6H), δ= 6.8 –8.3 ppm (m,13H).

¹³C-NMR (100.6 Mhz, CD₃OD): δ= 139.7 ppm (J_{CP}= 7.3 Hz), δ= 129.4 ppm (J_{CP}= 19.9 Hz), δ= 137.3 ppm (J_{CP}= 9.0 Hz), δ= 125.2 ppm, δ= 130.2 ppm (J_{CP}= 7.1 Hz), δ= 131.9 ppm (J_{CP}= 20.3 Hz), δ= 136.2 ppm (J_{CP}= 10.0 Hz), δ= 134.1 ppm (J_{CP}= 20.8 Hz), δ= 129.0 ppm (J_{CP}= 7.2 Hz), δ= 129.6 ppm, δ= 156.4 ppm (CN₃), δ= 38.2 ppm (NMe₂).

³¹P{¹H}-NMR (161.9 MHz, CD₃OD): δ= -0.9 ppm

6.7.3.3 Phenyl[bis-N,N-dimethylguanidinium-phenyl]phosphan-hexafluorophosphat



Zu 1,21 g (2,4 mmol) in 50 ml Wasser gelöstem Phenyl[bis-N,N-dimethylguanidinium-phenyl]phosphan-diiodid wird eine wässrige Lösung von 0,78 g (4,8 mmol) NH_4PF_6 zugetropft. Der klebrige Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 1,41 g (96 %)

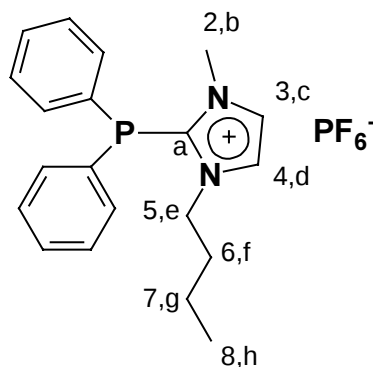
^1H -NMR (400.1 MHz, CD_3OD): δ = 3.2 ppm (s,12H), δ = 5.1 ppm (s,br,6H), δ = 6.8 –8.3 ppm (m,13H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_3OD): δ = 139.9 ppm (J_{CP} = 7.3 Hz), δ = 129.7 ppm (J_{CP} = 19.9 Hz), δ = 137.8 ppm (J_{CP} = 9.0 Hz), δ = 125.0 ppm, δ = 130.0 ppm (J_{CP} = 7.1 Hz, phenyl), δ = 132.1 ppm (J_{CP} = 20.3 Hz), δ = 136.4 ppm (J_{CP} = 10.0 Hz, phenyl), δ = 134.5 ppm (J_{CP} = 20.8 Hz, phenyl), δ = 129.2 ppm (J_{CP} = 7.2 Hz), δ = 129.6 ppm, δ = 156.4 ppm (CN_3), δ = 38.3 ppm (NMe_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.9 MHz, CD_3OD): δ = -1.0 ppm (s,1P); δ = - 140.0 ppm (septett, J_{PF} = 710 Hz).

6.7.4 2-Diphenylphosphino-N-butyl-N'-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat 5

Die Synthese dieser Verbindung wurde ausgehend von BMIM PF₆ von K. Kottsieper (Arbeitskreis Prof. Dr. O. Stelzer, BUGH Wuppertal) durchgeführt.



5

1 eq. BMIM PF₆ wird bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1,1 eq. N-Butyllithium in Hexan 2 h gerührt. Innerhalb 30 min. werden dann 1 eq. Diphenylchlorphosphan zu getropft. Die Mischung wird auf Raumtemperatur aufgetaut. Zur Entfernung des LiCl wird organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und man erhält das 2-Diphenylphosphino-N-butyl-N'-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 7.5 - 7.7\text{ ppm}$ (m, H_{ar}, 10H), $\delta = 7.5 - 7.7\text{ ppm}$, $\delta = 7.26\text{ ppm}$ (d, 1H, H_c); $\delta = 7.24\text{ ppm}$ (d, 1H, H_d); $\delta = 4.1\text{ ppm}$ (t, 2H, H_e); $\delta = 3.9\text{ ppm}$ (s, 2H, H_b); $\delta = 1.6\text{ ppm}$ (m, 2H, H_f); $\delta = 1.2\text{ ppm}$ (m, 2H, H_g); $\delta = 0.8\text{ ppm}$ (t, 3H, H_h).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 143\text{ ppm}$ (C1); $\delta = 132-129\text{ ppm}$ (C_{ar}), $\delta = 124-122\text{ ppm}$ (C3, C4); $\delta = 50\text{ ppm}$ (C5); $\delta = 36\text{ ppm}$ (C2); $\delta = 33\text{ ppm}$ (C6); $\delta = 20\text{ ppm}$ (C7); $\delta = 14\text{ ppm}$ (C8).

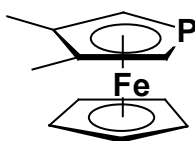
¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -72\text{ ppm}$ (d)

³¹P-NMR (376 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = -26\text{ ppm}$ (s, P), $\delta = -26\text{ ppm}$ (sept, PF₆⁻),

6.7.5 2-[(Trimethylammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-hexafluorophosphat 6

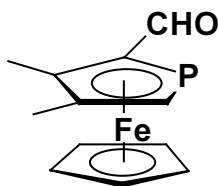
Die Synthese dieser Phosphaferrocenyl-Liganden verläuft in Anlehnung an [159] und [160]. Die Synthese der Ligandenvorstufe, das Iodidsalz, wurde von PD Dr. C. Ganter, Anorganische Chemie RWTH Aachen durchgeführt.

6.7.5.1 3,4-Dimethylphosphaferrocen



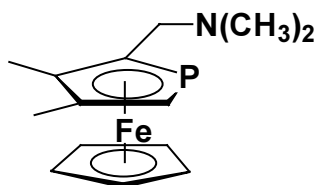
10.4 g (62 mmol) 1-t-Butyl-3,4-dimethylphosphol und 12.0 g (34 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ werden in Xylol 15 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 30 ml Methylenchlorid gelöst. 30 g Al_2O_3 werden zugegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rieselfähige Rückstand wird auf eine Säule mit 20 cm Al_2O_3 gegeben und mit Hexan eluiert. Aus der dunkelorange Hauptbande werden nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum 9.3 g (65 %) des 3,4-Dimethylphosphaferrocensals oranger Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten [161].

6.7.5.2 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen



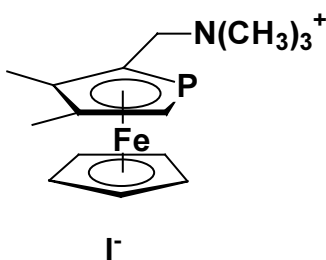
Die Synthese erfolgt wie in [162] beschrieben über eine Vilsmeier-Formylierung des 3,4-Dimethylphosphaferrocens.

6.7.5.3 2-[(Dimethylamino)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen



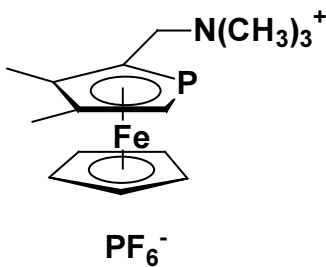
Die Synthese dieser Verbindung erfolgt ausgehend vom 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen wie von C. Ganter in [159] und [160] ausführlich beschrieben durch reduzierte Aminierung mit Dimethylamin und NaBH_3CN in Gegenwart von TiCl_4 mit 63 % Ausbeute.

6.7.5.4 2-[(Trimethylammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-iodid



Die selektive Quaternisierung des Stickstoffs erfolgt durch die Reaktion des 2-[(Dimethylamino)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen mit Methyljodid wie in [159] und [160] beschrieben.

6.7.5.5 2-[(Trimethylammonium)methyl]-3,4-dimethylphosphaferrocen-hexafluorophosphat



Der Austausch des Anions erfolgt durch Zugabe einer äquivalenten Menge NH_4PF_6 zu einer wässrigen Lösung des Iodidsalzes. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Der Austausch erfolgt mit einer 90 %igen Ausbeute des Hexafluorophosphat-Salzes.

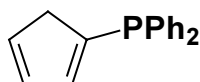
^1H -NMR (300 MHz; CDCl_3): $\delta = 4.2$ ppm (s, 5H, Cp), $\delta = 4.05$ ppm (d, $J = 30$ Hz, 1H, α -H), $\delta = 1.85$ ppm (dd, 2H, CH_2), $\delta = 2.81$ ppm (s, 9H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), $\delta = 1.87$ ppm (s, 3H, CH_3), $\delta = 1.88$ ppm (s, 3H, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3): $\delta = -59.5$ ppm (ar, P), $\delta = -143$ ppm (sept, PF_6^-)

6.7.6 Synthese von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocen 7 und seinen Salzen

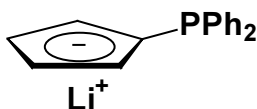
Die Synthese verläuft in Anlehnung an [163] und [144] über folgende Stufen und wurde von C. Brasse (Arbeitskreis Prof. Dr. A. Salzer, Anorganische Chemie RWTH Aachen) durchgeführt.

6.7.6.1 Diphenylphosphinocyclopentadien



22,42 g (83 mmol) TiCp werden in Ether suspendiert und 15,3 ml (83 mmol) ClPPh_2 über ein Septum zugetropft. Es bildet sich ein weißer Niederschlag von TiCl . Nach 3 h rühren bei Raumtemperatur wird über Celite filtriert und zweimal mit Ether gewaschen. Die farblose etherische Lösung wird *in situ* verwendet.

6.7.6.2 Diphenylphosphinocyclopentadienyl-lithium

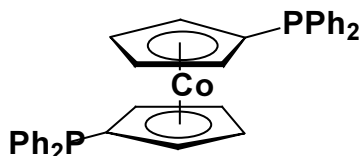


Die etherische Lösung von Diphenylphosphinocyclopentadien wird auf -60°C gekühlt und mit 60 ml 1,6 m (96 mmol) *n*-BuLi versetzt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Man läßt auf RT auftauen und rührt noch 1,5 h bei RT. Der Ether wird im MV entfernt und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Hexan gewaschen und getrocknet. Man erhält einen cremefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 21.2 g (83 mmol, 100%)

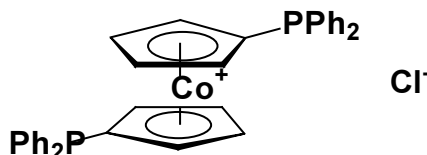
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.265 MHz, d^8 -THF): $\delta = -16.26$ ppm.

6.7.6.3 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocen



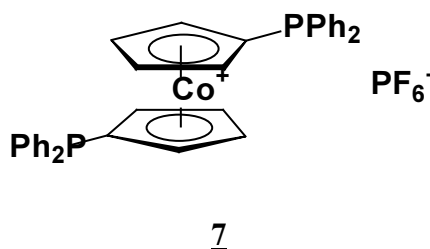
21,2 g Diphenylphosphinocyclopentadienyl-lithium werden in 200 ml THF gelöst und mit 5,6 g (43 mmol) CoCl_2 versetzt. Dabei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Das Gemisch wird über Nacht unter Rückfluß gekocht.

6.7.6.4 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium-chlorid



Die Reaktionslösung wird mit 5,79 g (24 mmol, 1,22 eq) Hexachlorethan versetzt, um das Cobaltocen vollständig zu oxidieren. Nach 10 min rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Man filtriert über Watte und Celite von dem bei der Reaktion entstandenen LiCl ab, wäscht mit CH_2Cl_2 nach und engt das Filtrat im MV ein. Es bleibt ein brauner, öliger Rückstand.

6.7.6.5 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltocenium-hexafluorophosphat



Der ölige Rückstand des Chlorids wird in 150 ml Aceton gelöst und mit 6,5 g (40 mmol) NH_4PF_6 gelöst in Aceton versetzt. Da sich kein Niederschlag bildet, wird die Lösung in 500 ml Wasser getropft, wobei sich ein Öl bildet. Die Lösung wird mit 400 ml CH_2Cl_2 extrahiert, in Ether eingetropft, filtriert und mit Ether gewaschen.

Ausbeute: 18.82 g (27 mmol, 63%)

Zur Reinigung wird der Feststoff in Aceton gelöst und über Alox IV filtriert, mit Aceton eluiert, mit CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 15.07 g (21.5 mmol, 50%)

^1H -NMR (250 MHz, CD_3NO_2): δ = 7.47 (m, 20H, Ph); 5.83, 5.51 (m, 8H, Cp) ppm.

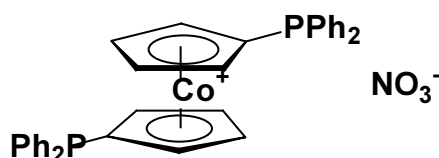
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CD_3NO_2): δ = 136.35 (d, Ph-ortho, 20.7 Hz); 133.0, 131.88 (Ph-meta/para); 91.0, 90.45 (Cp-C₂₋₅) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (200 MHz, CD_3NO_2): $\delta = -22.24$ (br s, $\text{PR}_2\text{R}'$); -145.13 (sept, 707.6 Hz, PF_6) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3111$; 1474; 1431; 1381 (w); 831 (vs); 750; 697; 558 (m); 440 (w) cm^{-1} .

EA:	gefunden:	C: 57.57	H: 3.53	P: 13.0	F: 16.6
	berechnet:	C: 58.17	H: 4.02	P: 13.24	F: 16.24

6.7.6.6 1,1'-Bis(diphenylphosphino)cobaltoceniumnitrat



0,2 g (0,36 mmol) Bis(diphenylphosphino)cobaltocen wird in 3 ml Propionsäureanhydrid suspendiert und unter Eiskühlung mit konz. 0,5 ml Salpetersäure versetzt. Die gelb-orange Lösung wird in Ether getropft und ölt aus. Das Öl wird mit Ether gewaschen, in sehr wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und erneut sehr langsam in Ether eingetropft, wobei sich zunächst eine hellgelbe Trübung, später ein flockiger Niederschlag bildet, der über eine Fritte filtriert, mit Ether gewaschen und im MV getrocknet wird.

Ausbeute: 0.13 g (0.21 mmol, 58%)

^1H -NMR (300 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 7.8$ -7.35 (m, 20H, Ph); 5.85, 5.52 (m, 8H, Cp) ppm.

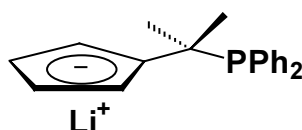
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CD_3NO_2): $\delta = 136.10$ (s, Ph-*ipso*); 135.07 (d, $J_{\text{PC}}=20.7$ Hz, Ph-*ortho*); 131.70 (s, Ph-*para*); 130.58 (s, Ph-*meta*); 90.56 (s, C_1 von $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$); 89.84 (s, C_3 von $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$); 89.24 (s, C_2 von $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$) ppm.

IR (KBr): $\nu = 1475$ (w), 1431 (s), 1381 (vs), 1193, 1116, 747, 726 (m), 700, 562 (s) cm^{-1} .

6.7.7 Synthese von 1,1'-Bis[1-methyl-1-(diphenylphosphino)ethyl]cobaltocenium-hexafluorophosphat **8**

Die Synthese verläuft in Anlehnung an [163] und [144] über folgende Stufen und wurde von C. Brasse (Arbeitskreis Prof. Dr. A. Salzer, Anorganische Chemie RWTH Aachen) durchgeführt.

6.7.7.1 [1-Methyl-1-(Diphenylphosphino)ethyl]cyclopentadienyllithium

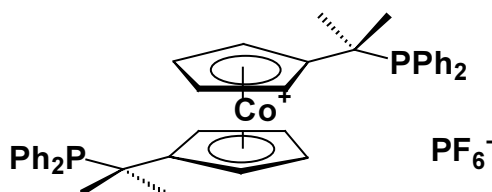


4,3 ml (25 mmol) Diphenylphosphin werden in 40 ml THF gelöst und bei -78°C lithiiert. Man läßt die rote Lösung auf Raumtemperatur auftauen. Bei Raumtemperatur werden 2,6 g (25 mmol) 6,6-Dimethyl-fulven zugegeben und über Nacht gerührt. Die Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt. Zur Reaktionskontrolle wird eine Probe entnommen.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 7.10 (m, 10H, Ph); 5.56, 5.25 (2m, Cp-CH); 1.32 (d, 6H, $^3J_{\text{PH}}=12.2$ Hz, CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 23.2 ppm.

6.7.7.2 1,1'-Bis[1-methyl-1-(diphenylphosphino)ethyl]cobaltoceniumhexafluorophosphat



Bei -78°C werden 4,96 g (12,5 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{DME}$ und 20 ml THF zu der Lösung von [1-Methyl-1-(Diphenylphosphino)ethyl]cyclopentadienyllithium gegeben und über Nacht gerührt.

Man oxidiert mit 1,6 g (6,7 mmol) Hexachlorethan unter Eiskühlung und läßt 4 h bei Raumtemperatur rühren. Das Chlorid wird nicht isoliert.

Das Lösungsmittel wird im MV entfernt und der ölige Rückstand in Aceton gelöst und mit einer Lösung von 2,05 g (12,5 mmol) NH_4PF_6 in Aceton versetzt. Man läßt 1½ h rühren und chromatographiert mit Aceton über Alox IV. Dabei wird die gelb-braune Front von einer türkisfarbenen CoBr_2 -Fraktion und einem rotbraunen Rückstand, der oben auf der Säule bleibt, abgetrennt. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt. Es bleibt ein gelb-brauner Feststoff zurück, der auf einer Fritte gesammelt und mit Ether gewaschen wird. Man wäscht mit 30 ml Methanol und trocknet den Feststoff im Hochvakuum.

Ausbeute: 2.72 g, 3.46 mmol, 28%

^1H -NMR (500 MHz, CD_3NO_2): δ = 7.42 (br m, Ph); 5.6, 5.2 (2m, Cp); 1.51 (d, $^3J_{\text{HP}}$ =14.7 Hz) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81.119 MHz, CD_3NO_2): δ = 30.5; -142.0 (sept, PF_6) ppm.

Eine Verunreinigung von 28.5% ($\text{P}=\text{O}$, δ =35.5 ppm) läßt sich auch durch weiteres Waschen mit Methanol nicht abtrennen.

6.8 Durchführung der Katalyse-Versuche

6.8.1 Katalysen mit Pt-Katalysator

6.8.1.1 In organischen Lösungsmittel

Der Platinchloridkomplex der allgemeinen Formel L_2PtCl_2 und Zinn(II)chlorid werden in dem angegebenen Stoffmengenverhältnis in separaten Schlenkrohren eingewogen. Der Platin-komplex wird in einer entsprechenden Menge Lösungsmittel aufgenommen und unter Rühren zum $SnCl_2$ gegeben. In fast allen Fällen ist dabei eine Farbveränderung von farblos nach gelb-orange zu beobachten. Zur quantitativen Ausbildung des Precursorkomplexes $L_2Pt(SnCl_3)Cl$ läßt man noch ca. 30 min rühren, wobei sich die Färbung der Lösung meist noch verstärkt.

Die Lösung wird dann quantitativ über den seitlichen Einfüllstutzen in den Autoklaven überführt. Im Fall von überschüssigem $SnCl_2$ kommt es vor, daß eine Suspension entsteht. Diese wird unter starkem Rühren in gleicher Weise behandelt.

6.8.1.2 In Chlorostannat-Schmelzen

Der Platinchloridkomplex der allgemeinen Formel L_2PtCl_2 wird in ein Schlenkrohr eingewogen. Der Platinkomplex wird in einer entsprechenden Menge Chlorostannat-Schmelze gelöst. In fast allen Fällen ist dabei eine Farbveränderung von gelb nach orange zu beobachten. Zur quantitativen Ausbildung des Precursorkomplexes $L_2Pt(SnCl_3)Cl$ läßt man noch ca. 30 min rühren, wobei sich die Färbung der Lösung meist noch verstärkt.

Die Lösung wird dann quantitativ über den seitlichen Einfüllstutzen in den Autoklaven überführt. Im Fall von überschüssigem $SnCl_2$ kommt es vor, daß eine Suspension entsteht. Diese wird unter starkem Rühren in gleicher Weise behandelt.

6.8.2 Katalysen mit Rh-Katalysator

Der Ligand und $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ werden in entsprechendem Verhältnis in einem Schlenkrohr eingewogen und mit dem entsprechenden Lösungsmittel bzw. der ionischen Flüssigkeit versetzt. Zum schnelleren Lösen des Rh-Komplexes kann die ionische Flüssigkeit auf 80 °C erwärmt werden. Dabei ist Gasentwicklung unter Freisetzung von CO zu beobachten. Die Lösung wird dann quantitativ über den seitlichen Einfüllstutzen in den Autoklaven überführt.

6.8.3 Präparation und Beschickung der Autoklaven

Der mit einem kreuzförmigen Magnetrührkern ausgestattete fest zugeschraubte Autoklav wird ca. 1h evakuiert und anschließend 3 mal mit Argon begast, um sicherzustellen, daß kein Sauerstoff bzw. Wasser bei der Katalyse gegenwärtig ist.

Die vorbereitete Katalysatorlösung wird im Argongegenstrom über den seitlichen Einfüllstutzen in den Autoklaventopf überführt. Nach Schließen des Tropftrichterhahnes wird das Edukt im Gemisch mit dem internen *Standard* im Argongegenstrom in den Tropftrichter gegeben und dieser mit einer Kappe verschlossen. Nach kurzem Spülen des Autoklaven mit Synthesegas wird über das Gasventil Synthesegas aufgepreßt. Der aufgepreßte Synthesegasdruck sollte je nach anschließender Reaktionstemperatur mehr oder weniger unterhalb des gewünschten Heißdruckes liegen. Gegebenenfalls wird zusätzlich eine gewisse Menge reines Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff nachgepreßt um ein CO/H_2 -Verhältnis verschieden von eins zu erhalten. Anschließend wird der Autoklav in ein vorgeheiztes Ölbad gestellt und eine Rührgeschwindigkeit von 600 U min^{-1} eingestellt. Bei höheren Drehzahlen ist nicht mehr gewährleistet, daß der Magnetrührkern einwandfrei angetrieben wird. Im Fall der Reaktionen bei Drücken unter 20 bar wird der Druck mit Hilfe eines Druckkonstanthalters aufgepreßt und während der Reaktion konstant gehalten. Nach einer halben Stunde Präformation, in der sich der aktive Katalysatorkomplex ausbilden soll und sich die gewünschte Reaktionstemperatur einstellt, wird der Heißdruck eingestellt. Durch das Tropftrichterventil wird das Edukt/Standard-Gemisch zur Katalysatorlösung gegeben.

Zum Abbruch der Reaktion wird mittels Eiskühlung ein möglichst rasches Abkühlen auf Raumtemperatur erreicht, so daß die Reaktionszeit genau definiert ist. Über das Gasventil wird der Synthesegasdruck abgelassen und der Autoklav anschließend im Abzug geöffnet.

6.8.4 Aufarbeitung des Reaktionsansatzes

Durch Variation des Lösungsmittels, organisch oder ionisch, können verschiedene Methoden zur Probenaufarbeitung in Betracht gezogen werden.

6.8.4.1 Einphasige Reaktionsführung in organischen Lösungsmittel

Das Reaktionsgemisch wird ohne weitere Aufarbeitung gaschromatographisch analysiert.

6.8.4.2 Einphasige Reaktionsführung in ionischen Flüssigkeiten

Aus dem geschlossenen, noch heißen Autoklaven wird das Synthesegas langsam abgelassen. Anschließend wird an den Autoklaven Hochvakuum angelegt, und die organischen Substanzen werden in einer zwischengeschalteten Kühlfalle aufgefangen. Die aufgefangene Lösung wird gaschromatographisch analysiert.

6.8.4.3 Zweiphasige Reaktionsführung

Nach Öffnen des Autoklaven wird das Reaktionsgemisch in ein Zentrifugenglas überführt und 10 min bei 4000 U min^{-1} zentrifugiert. Anschließend wird die obere organische Phase mit Hilfe einer Spritze abgehoben und gaschromatographisch analysiert.

6.9 Rezyklierungsversuchen der ionischen Katalysatorlösung

6.9.1 Destillative Produktabtrennung bei einphasiger Versuchsführung

Aus dem geschlossenen, auf Reaktionstemperatur befindlichen Autoklaven wird das Synthesegas langsam abgelassen. Anschließend wird an den Autoklaven Hochvakuum angelegt, und die organischen Substanzen werden in einer zwischengeschalteten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Zurück bleibt die sich im Autoklaventopf befindliche ionische Katalysatorlösung. Nach 3 h Hochvakuum wird der Autoklav mit Argon beflutet. Im Argon-Gegenstrom wird der Tropftrichter des Autoklaven mit neuem Substrat befüllt. Es wird neues Synthesegas aufgepreßt und, wie in 6.8.3 beschrieben, fortgefahren.

Die aufgefangene Lösung wird gaschromatographisch analysiert.

6.9.2 Phasen-Trennung bei zweiphasiger Versuchsführung

Nach Öffnen des Autoklaven wird das Reaktionsgemisch in ein Zentrifugenglas überführt und 10 min bei 4000 U min^{-1} zentrifugiert. Anschließend wird die obere organische Phase mit Hilfe einer Spritze abgehoben und gaschromatographisch analysiert. Die ionische Katalysatorlösung wird in den Autoklaventopf überführt. Dieser wird verschlossen und zum Entfernen von Luft und Wasser 1 h im Vakuum ausgeheizt. Danach wird im Argon-Gegenstrom der Tropftrichter des Autoklaven mit neuem Substrat befüllt, Synthesegas aufgepreßt und, wie unter 6.8.3 beschrieben, fortgefahren.

6.10 Bestimmung der Löslichkeiten von 1-Octen in ionischen Flüssigkeiten

Zur Bestimmung der Löslichkeit werden die ionischen Flüssigkeiten nach den AAV 6.5.3.2 hergestellt. Zu 10 ml der ionischen Flüssigkeit werden 10 ml 1-Octen zugegeben. Die Suspension wird über Nacht bei der angegebenen Temperatur gerührt, damit die ionische Phase vollkommen mit 1-Octen gesättigt ist. Die Suspension wird anschließend 10 min bei 4000 U min^{-1} zentrifugiert. Aus der ionischen Phase wird mit Hilfe einer Kanüle eine Probe entnommen, diese dann ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wird die Signalintensität der olefinischen CH_2 -Gruppe in Relativität zu einem charakteristischen Signal der ionischen Flüssigkeit gesetzt.

Bsp.: 1-Octen in $\text{HNBut}_3\text{PhPO}_2\text{H}$

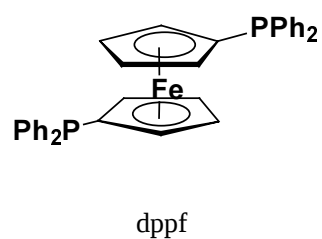
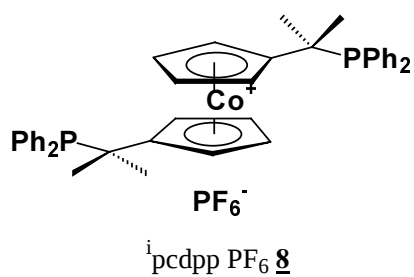
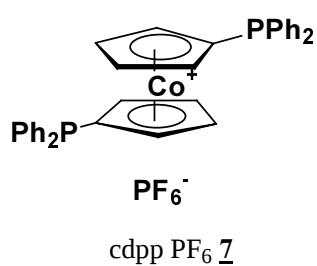
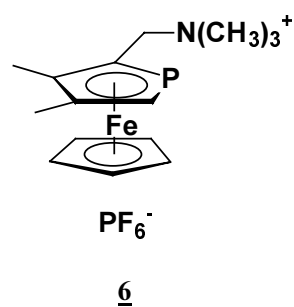
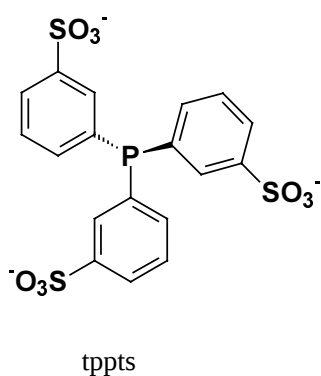
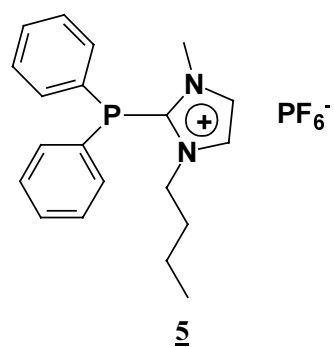
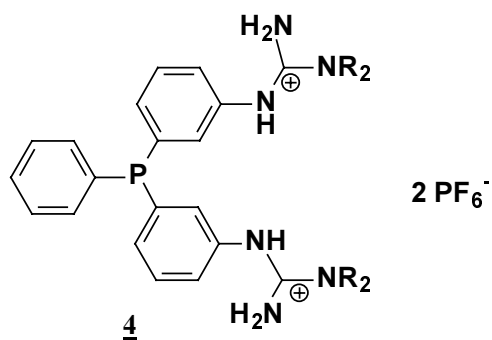
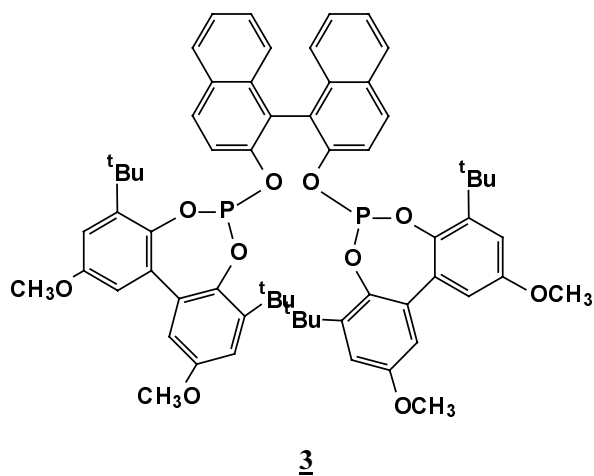
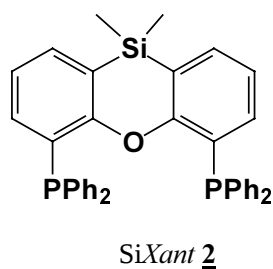
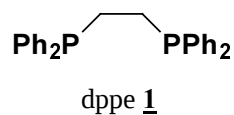
^1H (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,5 \text{ ppm}$ (2H, $\text{CH}_2=$); rel. Intensität: 1,64

$\delta = 2,81 \text{ ppm}$ (6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{-R})_3$); rel. Intensität: 13,08

Berechnung: $\text{Int.}(\text{CH}_2=)/2 : \text{Int}(\text{N}(\text{CH}_2\text{-})_3)/6 = 376,1 \text{ mmol 1-Octen / mol ionische Fl.}$

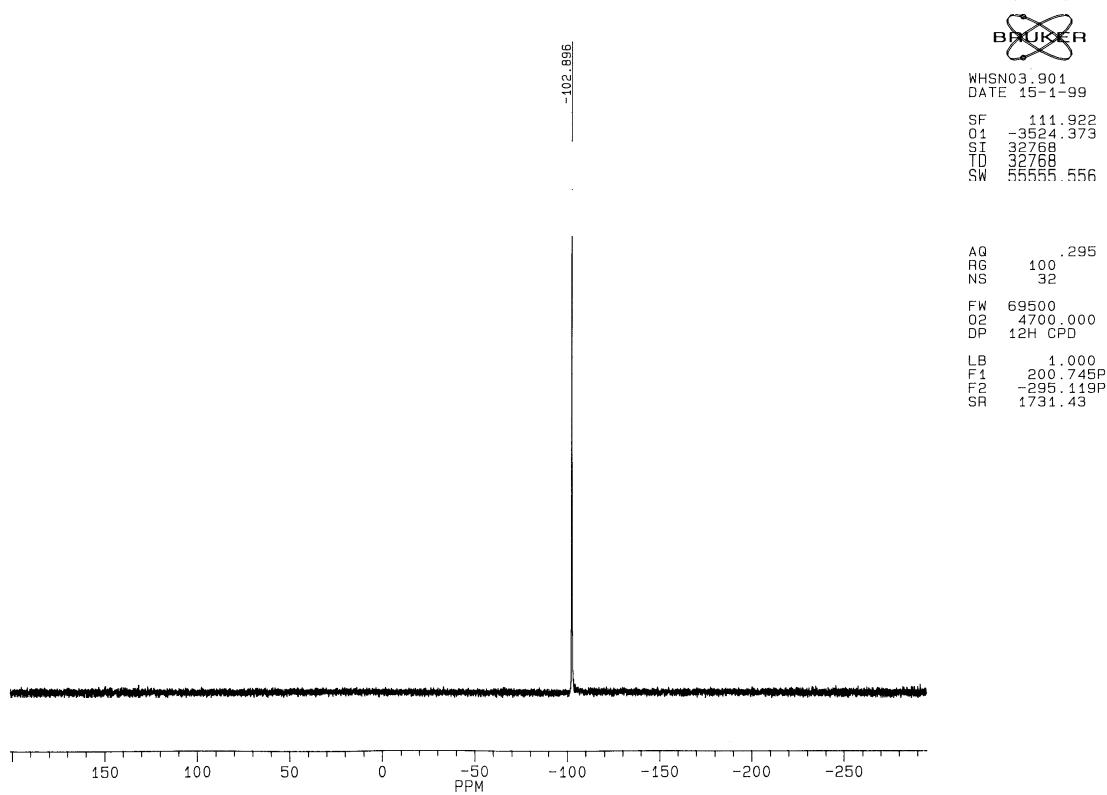
7 Anhang

7.1 Eingesetzte Liganden

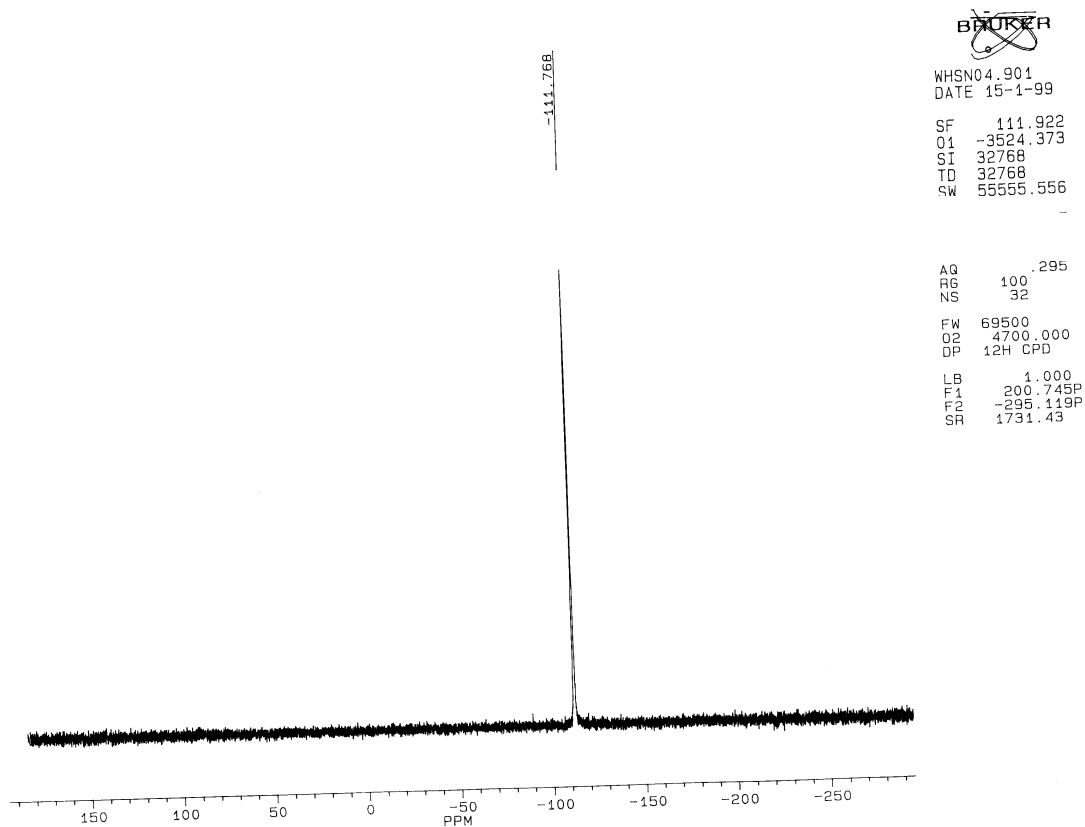


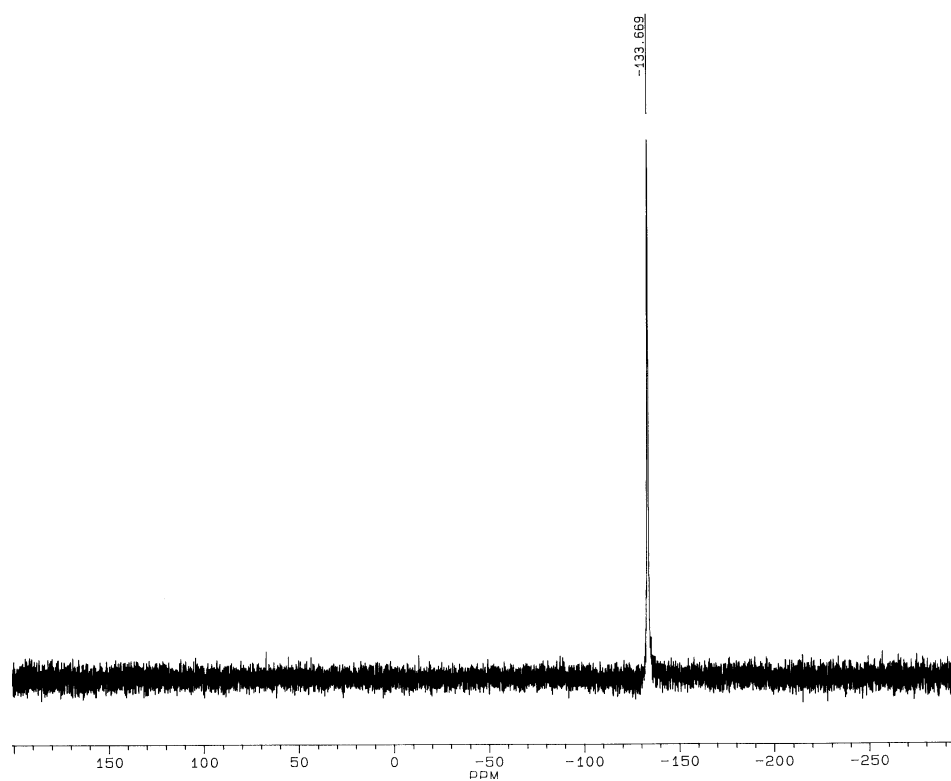
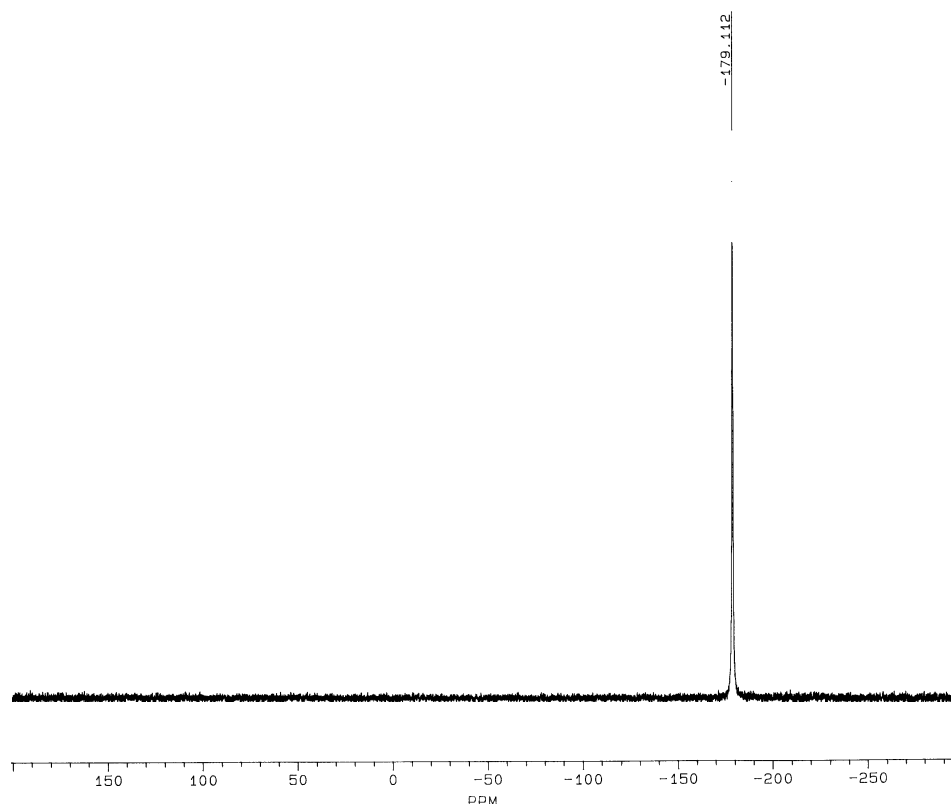
7.2 ^{119}Sn -NMR-Spektren

BMIM SnCl_3 0,48



BMIM SnCl_3 0,505



BMIM SnCl₃ 0,52BMIM052.901
DATE 19-1-99SF 111.922
Q1 -3524.373
SI 32768
TD 32768
AQ .295
RG 20
NS 78FW 69500
Q2 4700.000
DP 12H CPDLB 1.000
F1 200.745P
F2 -295.119P
SR 1731.43BMIM SnCl₃ 0,55BMIM055.904
DATE 28-4-99SF 111.922
Q1 -3524.373
SI 32768
TD 32768
SW 55555.556AQ .295
RG 64
NS 32FW 69500
Q2 4700.000
DP 12H CPDLB 3.000
F1 200.503P
F2 -294.876P
SR 1731.43

8 Literaturverzeichnis

- 1 M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning und C. W. Kohlpaintner; *J. Mol. Cat. A* **1995**, 104, 17-85.
- 2 G. Kuntz, *French Patent* 2314910
- 3 Rhône-Poulenc und E. G. Kuntz, *Chemtech*, **1987**, 17, 570.
- 4 Y. Chauvin, H. Olivier, L. Mußmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2941.
- 5 P. Wasserscheid, W. Keim, *Review in Angew. Chem.* **2000**, in Druck.
- 6 T. Welton, *Chem Rev.* **1999**, 99, 2071-2083.
- 7 *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, VCH Weinheim, **1995**, 5th Ed., A18, 321.
- 8 B. Cornils in *New Synthesis with Carbon Monoxide*; J. Falbe (Ed.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1980**.
- 9 C. D. Frohning und C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils und W. A. Herrmann (Ed.), VCH, Weinheim, **1996**; 29-104.
- 10 R. S. Dickson; *Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium*; (Ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht Boston Lancaster, **1985**.
- 11 P. Kalck, Y. Peres und J. Jenck; *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 121.
- 12 G. Süß-Fink; *Adv. Chem. Ser.* **1992**, 230, 419.
- 13 R. L. Pruett; *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 1.
- 14 P. H. Meessen; *Dissertation RWTH Aachen* **1997**.
- 15 G. Wilkinson, **1996**, *FR 1 459 643*.
- 16 L. Slaughter, R. Mullineaux, **1966**, *US 3 239 571*.
- 17 I. Schwager, J.F. Knifton, **1973**, *DE 2 322 751*.
- 18 C.Y. Hsu, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3553.
- 19 I. Schwager, J. Knifton, *J. Catal.* **1976**, 45, 256.
- 20 L. H. Slauch und R. D. Mullineaux; *USUS 3 239 569***1966**.
- 21 *US 3 239 570***1966**.
- 22 L. H. Slauch und R. D. Mullineaux; *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 469.
- 23 H. Bach, H. Bahrmann, W. Gick, W. Konkol und E. Wiebus; *Chem. -Ing. -Tech.* **1987**, 59, 882.
- 24 P. Wasserscheid, *RWTH-Aachen* **1999**, persönliche Mitteilung.

-
- 25 R. F. Heck und D. S. Breslow; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023.
- 26 R. F. Heck; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 651.
- 27 D. Evans, J. A. Osborn und G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3133.
- 28 D. Evans, G. Yagupsky und G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2660.
- 29 A. A. Oswald, D. E. Hendriksen, R. V. Kastrup und E. J. Mozeleski; *Adv. Chem. Ser.* **1992**, 395.
- 30 T. Hayaschi, Y. Kawabata, T. Isoyama, I. Ogota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3438.
- 31 H.C. Clark, J.A. Davis, *J. Organometal. Chem.* **1981**, 213, 503.
- 32 A. Scrivanti, A. Berton, L. Toniolo, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 314, 369.
- 33 M. Gómez, G. Muller, D. Sainz, J. Sales, *Organometallics*, **1991**, 10, 4036.
- 34 G.K. Anderson, H.C. Clark, J.A. Davis, *Organometallics*, **1982**, 1, 64.
- 35 T. Kégl, L. Kollár, G. Slalontai, E. Huzmann, A. Vértés, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 75.
- 36 R. Ros, R.A. Michelin, R. Bataillard, R. Roulet, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, 107.
- 37 G.K. Anderson, G.J. Lumetta, *Organometallics*, **1985**, 4, 1542.
- 38 T. Hayaschi, Y. Kawabata, T. Isoyama, I. Ogota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3438.
- 39 V.S. Petrosyan, A.B. Permin, V.I. Bogdashkina, D.P. Krutko, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 303.
- 40 G. Cavinato, G. De Munno, M. Lami, M. Marchionna, L. Toniolo, D. Viterbo, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 277.
- 41 H.C. Clark, C.R. Jablonski, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2213.
- 42 A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2803.
- 43 G. Süß-Fink, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 71.
- 44 F. Ancillotti, M. Lami, M. Marcionna, *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 331.
- 45 F. Ancillotti, M. Lami, M. Marcionna, *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 345.
- 46 F. Ancillotti, M. Lami, M. Marcionna, *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, 15.
- 47 A. Scrivanti, S. Paganelli, U. Matteoli, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 439.
- 48 C. A. Tolman; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953-2956.
- 49 C. A. Tolman; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956-2965.
- 50 C.A. Tolman; *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-128.
- 51 C.A. Tolman, W. Seidel, L.W. Gosser; *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 53.
- 52 C. P. Casey, G. T. Whiteker, M.G. Melville, L.M. Petrovich, J.A Garney, D.R. Powell;

- J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535-5543.
- 53 C.P. Casey, G.T. Whiteker, *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299.
- 54 M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer und P. W. N. M. van Leeuwen; *Organomet.* **1995**, 14, 3081.
- 55 L.A. van der Veen, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen; *Angew. Chemie* **1999**, 111, 3, 349-351.
- 56 M. Röper, L.M. Lorz, D. Koeffler (BASF AG) *EP 0 556 681* (1993).
- 57 J.M. Maher, E. Billig, D.R. Bryant (Union Carbide Corp.), *EP 0 285 136 A2* (1988).
- 58 G. Abatjoglou, E. Billig, D.R. Bryant (Union Carbide Corp.), *EP 0 214 622 B1* (1988).
- 59 J.E. Babin, G. Whiteker (Union Carbide Corp.) *PCT/US92/06808* (19992).
- 60 J.M. Maher, G. Abatjoglou, E. Billig, D.R. Bryant, R.E. Murray (Union Carbide Corp.), *US 4 789 753* (1988).
- 61 G. Abatjoglou, E. Billig, D.R. Bryant (Union Carbide Corp.), *US 4 748 261* (1988).
- 62 B. Cornils, R. Payer, K.C. Traenker, *Hydrocarbon-Process*, **54**, 6 (1975) 83.
- 63 J. Falbe, J. Weber (Ruhchemie AG), *DE-AS 1 290 535* (1969); *FR 1 598 768* (1970).
- 64 J. Falbe, J. Weber (Ruhchemie AG), *DE-OS 1 592 502* (1972); *FR 1 590 393* (1968).
- 65 E. Dufek, G.R. List, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 7, **54** (1977) 276.
- 66 A.J. Moffat, *J. Catalysis*, **18** (1970) 193.
- 67 A.J. Moffat, *J. Catalysis*, **19** (1970) 322.
- 68 W. Kniese *et al.* (BASF AG), *DE-OS 1 954 315* (1970)
- 69 R. Kummer, H.W. Schneider, K. Schwirten (BASF AG) *DE-OS 2 614 799*.
- 70 R. Kummer, H.W. Schneider, K. Schwirten (BASF AG) *DE-OS 2 045 416* (1972).
- 71 H. Schulz, *Dissertation RWTH Aachen* **1978**.
- 72 B. Cornils; *New Synthesis with Carbon Monoxid*; Springer Verlag, Berlin **1980**, 1-225.
- 73 E. Billig, A.C. Abatijoglou, D.R. Bryant, (Union Carbide), *US 4,668,651* (1985).
- 74 A. Alberto, B. Guiseppe, G. Guglielmo, *Chim. Ind. (Milan)*, **60** (1978) 887.
- 75 B. Fell, W. Dolkemeyer (Erdölchemie GmbH), *DE-OS 2 637 262* (1978).
- 76 A. Goldup, M.T. Westaway, G. Walter (BP Ltd.) *US 3 645 891* (1972).
- 77 L.W. Gosser, W.H. Knoth, G.W. Parshall, *J. Mol. Catal.*, **2** (1977) 253.
- 78 R. Kummer, H.D. Schindler (BASF AG), *Ger. Offen 2 448 005* (1976).
- 79 Hoechst AG, *DE-OS 4333323*, **1993**.
- 80 a.) P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 343; b.) A. van Rooy, E.N. Orij, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14,

- 34; c.) B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1* **1997**, 2681.
- 81 a.) G. Abatjoglou, E. Billig, D.R. Bryant (Union Carbide Corp.), *EP* 213639 **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 7392r]; b.) P.M. Burke, J.M. Garner, W. Tam, K.A. Kreutzer, A.J.J.M. Teunissen, C.S. Snijder, C.B. Hansen (DSM, Du Pont), WO 97/33854, 1997 [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 294939r].
- 82 a.) C.P. Casey, G.T. Whiteker, M.G. Melville, L.M. Petrovich, J.A. Gavney, Jr., D.R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535; b.) C. P. Casey, L.M. Petrovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6007; c.) M. Kranenburg, Y.E.M. van der Burgt, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14, 3081.
- 83 M. Beller, B. Zimmermann, H. Geissler, *Chem. Eur. J.* **1999**, 4, 1301.
- 84 K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Hagashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4413.
- 85 A.J. Sandee, L.A. van der Veen, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, M. Lutz, A.J. Spek, P.W.N.M. van Leeuwen, *Ang. Chem.* **1999**, 111, 21, 3428.
- 86 a) K.R. Seddon, *J. Chem. Techn. Biotechnol.* **1997**, 68, 351-356; b) K.R. Seddon, *Kinet. Catal.* **1996**, 37, 693-697.
- 87 a) W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 241-258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 222-329; b) W. Sundermeyer, *Chemie in unserer Zeit* **1967**, 1, 150-157; c) S.V. Volkov, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, 19, 21-28.
- 88 S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- 89 I.-M. Herfort, H. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 27-31.
- 90 a) F.H. Hurley, *U.S. Patent* 2,446,331, **1948** [*Chem. Abstr.* **1949**, 43, P7645b]; b) F.H. Hurley, T.P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207-212.
- 91 a) H.L. Chum, V.R. Koch, L.L. Miller, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264-3265; b) J. Robinson, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 323-327 c) J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263-1264.
- 92 C.G. Swain, A. Ohno, D.K. Roe, R. Brown, T. Maugh, II, *J. Am. Soc.* **1969**, 89, 2648-2649.
- 93 a) T.B. Scheffler, C.L. Hussey, K.R. Seddon, C.M. Kear, P.D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2099-2100; b) T.M. Laher, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3247-3251; c) T.B. Scheffler, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1926-1932; d) P.B. Hitchcock, T.J. Mohammed, K.R. Seddon, J.A. Zora, C.L. Hussey, E.H. Ward, *Inorg. Chim. Acta*

- 1986**, 113, L25-L26.
- 94 a) D. Appleby, C.L. Hussey, K.R. Seddon, J.E. Turp, *Nature* **1986**, 323, 614-616; b) A.J. Dent, K.R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 315-316.
- 95 J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480-486.
- 96 S.E. Fry, N.J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6399-6400.
- 97 Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1715-1716.
- 98 J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- 99 P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 207-209.
- 100 K.R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, **1997**, 351.
- 101 M. Freemantle, *C & En*, März **1998**.
- 102 H.A. Oye, M. Jagtoyen, T. Oksefjell, J.S. Wilkes, *Mater. Sci. Forum* **1991**, 73-75, 183-189.
- 103 a) Z.J. Karpinski, R.A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1491-1494; b) A.A.K. Abdul-Sada, A.M. Greenway, K.R. Seddon, T. Welton, *Org. Mass. Spec.* **1993**, 28, 759-765.
- 104 a) Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1149-1155; b) B. Gilbert, Y. Chauvin, H. Olivier, F. Di Marco-Van Tiggelen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3867-3871.
- 105 S.D. Williams, J.P. Schoebrechts, J.C. Selkirk, G. Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2218-2219.
- 106 Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *CHEMTECH* **1995**, 25, 26-30.
- 107 A.) G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716-8719; b) G. Ling, N. Koura, *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1997**, 65, 149-153, [*Chem. Abstr.* 1997, 126, 149712m].
- 108 a) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168-1178; b) J.H. Davis, Jr., K.J. Forrester, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 1621-1622; c) J.H. Davis, Jr., K.J. Forrester, T. Merrigan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 8955-8958.
- 109 N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.A. Andersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2341-2342.
- 110 C.F. Poole, B.R. Kersten, S.S.J. Ho, M.E. Coddens, K.G. Furton, *J. Chromatogr.* **1986**, 352, 407.
- 111 P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, **1996**,

-
- 15, 1217-1219.
- 112 J. Fuller, R.T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3881.
- 113 J. Fuller, R.T. Carlin, H.C. de Long, D. Hawort, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 299-300.
- 114 Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *Chemtech* **1995**, 25, 26-30.
- 115 W.T. Ford, R.J. Hauri, D.J. Hart, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916-3918.
- 116 S.K. Poole, P.H. Shatty, C.F. Poole, *Anal. Chim. Acta* **1989**, 218, 241.
- 117 a.) A. A. Fannin, D. A. Floreani, D. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 88, **1984**, 4352.
b.) A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 88, **1984**, 2614.
- 118 A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 88, **1984**, 2614.
- 119 Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L. C. Simon, R. F. de Souza, *J. of Catal.*, 165, **1997**, 275.
- 120 P. Wasserscheid, *Dissertation RWTH-Aachen* **1998**.
- 121 W. Keim; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 102, 251.
- 122 T. Prinz, W. Keim, B. Drießen-Hölscher, *Angew. Chemie*, **1996**, 108, 1835.
- 123 a) Shell Oil Co., W. Keim, T. M. Shryne, R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glockner, H. van Zwet, *U. S. Patent*, **1968**.
b) W. Keim, *Chem. -Ing. Tech.* **1984**, 56, 850.
- 124 N. Yoshimura in: B. Cornils u. W. A. Herrmann (Hrsg.) *Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim **1996**, 352.
- 125 a) C. Mercier, P. Chabardes, *Pure & Appl. Chem.*, 66, **1994**, 1509.
b) F. Joó, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 116, **1997**, 3.
- 126 N. Yoshimura in: B. Cornils u. W. A. Herrmann (Hrsg.) *Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim **1996**, 832.
- 127 a.) C. Hilgers, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* **1999**, eingereicht zur Publikation.
b.) C. Hilgers, W. Keim, P. Wasserscheid, DPA 199 50 054.1
- 128 Y. Chauvin, S. Einloft und H. Olivier; US 5.550.304 **1996**.
- 129 M. Freemantle, *Chem. & Eng. News* **1998**, 76, 32-37.
- 130 J.F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **1987**, 43, 65.

- 131 D.E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1091.
- 132 G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716.
- 133 J.F. Knifton, *J. Mol. Catal.* **1988**, 47, 99.
- 134 Y. Chauvin, H. Olivier, L. Mußmann, *EP 776880* **1997**.
- 135 B.J. Wendt, *Dissertation*, RWTH-Aachen, **1996**.
- 136 B. Fell, M. Barl, *J. Mol. Catal.* **1977**, 2, 301.
- 137 M. Matsumoto, M. Tamura, *J. Mol. Catal.* **1982**, 16, 195.
- 138 W. Korth, *Dissertation* RTHW Aachen, unveröffentlichte Ergebnisse
- 139 J. D'Ans, E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker u. Physiker*, 2, Springer-Verlag **1949**.
- 140 C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2627.
- 141 S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M. Brookhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 888.
- 142 R. Kummer, F. Merger, W. Bertleff, R. Fischer (BASF AG) EP 0 295 551 A2 (1988).
- 143 W. Keim, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Deutsche Patentanmeldung 199 01 524.4*, **1999**.
- 144 C.C. Brasse, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1999**.
- 145 E.O. Fischer, R. Jira; *Z. Naturforsch.* **1955**, 10B, 355.
- 146 I.M. Lorkovic, R.R. Duff, M.S. Wrighton; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3617.
- 147 W.R. Moser, C.J. Papile, D.A. Brannon, R.A. Duwell; *J. Mol. Cat.* **1987**, 41, 271.
- 148 R. L. Pruett und J. A. Smith; USADE 1793069, Union Carbide Corp., **1967**.
- 149 R. L. Pruett und J. A. Smith; *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 329.
- 150 D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, „*Purification of Laboratory Chemicals*“ ,Pergamon, 2. Auflage, **1980**.
- 151 P. Wasserscheid, *Diplomarbeit*, RWTH Aachen, **1995**.
- 152 R.D. Gaillard, M.F. Pilbrow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 32, 3799.
- 153 T.G. Appleton, M.A. Bennett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1, 439.
- 154 M. Kranenburg, Y.E.M. van der Burgt, P.C.J. Kramer, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, 14, 3081.
- 155 Sakai, N., Nozaki, K., Mashima, K., Takaya, H., *Tetrahedr. Asymm. Vol. 3*, No. 5, 583 (1992).
- 156 Jongsma, T., Fossen, M., Challa, G., van Leeuwen, P.W. N. M., *J. Mol. Cat.*, **83**, 17 (1993).
- 157 O. Herd, A. Heßler, M. Hingst, P. Machnitzki, M. Tepper, O. Stelzer, *Cat. Today* **42**

-
- (1998) 413-420.
- 158 A. Heßler, O. Stelzer, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2362-2369.
- 159 C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, 16, 2862-2867.
- 160 C. Ganter, *Habilitationsschrift* RWTH-Aachen **1997**.
- 161 F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 154, C13.
- 162 G. De Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 994.
- 163 a.) C. Brasse, A. Salzer; *DE 197 42 907 A1* **1997**, Celanese GmbH, Frankfurt a.M..
b.) C. Brasse, A. Salzer; *PCT/EP98/05989* **1997**, Celanese GmbH, Frankfurt a.M.

Persönliche Daten

Name: Horst Waffenschmidt

Geboren am/in: 19.12.1967 in Köln

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

Schulbildung

08/1974 – 07/1978 städtische Grundschule Köln-Weidenpesch

08/1978 – 07/1987 Abitur am städtischen Gymnasium Köln-Nippes

Berufsausbildung

09/1987 – 06/1990 Berufsausbildung zum Chemielaboranten bei der Bayer AG Leverkusen

Berufstätigkeit

07/1990 – 09/1990 Berufstätigkeit als Chemielaborant bei der Bayer AG Leverkusen im Bereich Farben-Produktion als Mitarbeiter in der Produktion

Hochschulausbildung

10/1990 – 10/1993 Grundstudium Chemie an der Universität zu Köln

10/1993 Vordiplom-Prüfungen

10/1993– 06/1996 Hauptstudium Chemie an der Universität zu Köln, Wahlfach Technische Chemie

07/1996 Diplom-Prüfungen

08/1996 – 04/1997 Diplomarbeit bei Prof. Dr.-Ing. Klaus Elgeti am Bayer-Stiftungslehrstuhl für Technische Chemie der Universität zu Köln, durchgeführt bei der Bayer AG

seit 05/1997 Promotion bei Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Wilhelm Keim am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen