

Problematik eines intermolekularen Charge-transfer-Triplett-Anregungszustandes

Von Günther Briegleb und Dieter Wolf[*]

Iwata, Tanaka und Nagakura^[1] beobachteten bei Anregung in die Charge-transfer-(CT)-Absorptionsbande relativ schwacher Elektronen-Donor-Acceptor-(EDA)-Komplexe der Elektronenacceptoren (A) 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (1), Tetrachlorphthalsäureanhydrid (2) und Pyromellitsäuredianhydrid (3) mit Elektronendonoren (D), u. a. Mesitylen (6), Durol (7), Hexamethylbenzol (8) und Phenanthren (9), in Lösung in Diäthyläther-Isopentan-Glas bei $T = 77^\circ\text{K}$ eine strukturlöse, langwellige (lw), langlebige (ll) Emissionsbande und interpretieren sie als CT-Phosphoreszenz eines Komplex-Triplett-Anregungszustandes $\left| \overset{\uparrow}{\text{D}}^+ \overset{\uparrow}{\text{A}}^- \right|_{\text{T}}$. Dies wäre der erste Nachweis eines CT-Triplett-Anregungszustandes; ein solcher

Phosphoreszenzbande von (1) und die langwellige Absorptionsbande von X (Tabelle 1: 3) überlagern. Die Bildung von X läßt sich ebenso bei $T = 77^\circ\text{K}$ — nicht nur in Glaslösungen, sondern auch im Kristall — feststellen.

b) EDA-Komplexe mit $A = (1)$; hohe Donor-Konzentration: $q = c_{\text{D}}/c_{\text{A}} = 2.8 \cdot 10^2 - 10^4$, $c_{(1)} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (Tabelle 1: 7). An den Komplexen von (1) mit (4), (5), (6), (7) oder (8) in Dipropyläther beobachtet man bei Anregung in die CT-Bande $\tilde{\nu}_{\text{CT}}^{\text{Abs}}$ (Tabelle 1: 2) bei $T = 100^\circ\text{K}$ mit einem Fluoroskop die normale CT-Fluoreszenz, die von der X-Fluoreszenz überlagert ist, mit einem Phosphoroskop hingegen die gleiche grüne, unstrukturierte lw, ll-Emissionsbande $\tilde{\nu}_{\text{llEm}}$ wie beim nicht im Komplex gebundenen (1) (Tabelle 1: 5 und Abb. 1: 5); zugleich tritt auch wie bei (1) eine neue Absorptionsbande auf, die für eine Molekülspezies X' charakteristisch ist. X' ist in den Komplexlösungen eine Aggregation von X und D: $X' \equiv X \cdot D$.

Tabelle 1. Bandenmaxima der Absorptions- und Emissionsspektren von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (1) und der EDA-Komplexe $\left| \text{D} \cdot (1) \right|$ (vgl. Abb. 1 und Text).

1	$\tilde{\nu}_{\text{CT}}^{\text{Abs}}$ (10^3 cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{X}}^{\text{Abs}}$ (10^3 cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{X}}^{\text{F}}$ (10^3 cm^{-1})	$\tilde{\nu}_{\text{llEm}}$ (10^3 cm^{-1})		$q = c_{\text{D}}/c_{\text{A}}$ $[c_{(1)} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}]$
	2	3	4	5	6	7
(1)	—	21.6	19.6	19.6	—	—
D = Toluol (4)	[a]	21.7	19.7	19.8	—	$1 \cdot 10^4$
p-Xylol (5)	28–30 [b]	21.6	19.3	19.5	—	$3.5 \cdot 10^3$
Mesitylen (6)	28.3 [c]	21.4	18.9	18.9	19.8 [f]	$3.7 \cdot 10^3$
Durol (7)	25 [d]	21.2	18.7	18.8	19.5 [f]	$2.8 \cdot 10^2$
Hexamethylbenzol (8)	24.6 [e]	21.3	19.1	18.3	18.3 [f]	$1.1 \cdot 10$
		21.1	19.0	17.8	—	$1.1 \cdot 10^2$

[a] Beim Komplex $\left| (4) \cdot (1) \right|$ wurde in die langwellige Flanke der CT-Bande (bei 28500 cm^{-1}) eingestrahlt, da das CT-Maximum im Bereich der 31600 cm^{-1} -Absorption von (1) liegt. [b] Kein separierbares Maximum.

[c] Im Kristall [2]; [d] in CH_2Cl_2 , $T = 293^\circ\text{K}$ [2]; [e] in Dipropyläther, $T = 293$ und 100°K .

[f] Von Iwata, Tanaka und Nagakura [1] gemessene und als CT-Phosphoreszenz gedeutete Bandenmaxima (in Diäthyläther/Isopentan (1:1), $T = 77^\circ\text{K}$).

beanspruchte großes theoretisches Interesse^[3] und hätte u. a. für die Deutung photochemischer Prozesse sowie der Photoleitfähigkeit organischer Verbindungen Konsequenzen.

Wir berichten im folgenden über Ergebnisse von Untersuchungen an Komplexen von (1) mit den Donoren Toluol (4), p-Xylol (5), (6), (7) und (8); danach kommen wir zu einer anderen Erklärung der zur Diskussion stehenden grünen lw, ll-Emission.

a) 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (1). Bei Anregung in das 31600 cm^{-1} -Maximum der langwelligen $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsbande von (1) in glasier Lösung in Dipropyläther bei $T = 100^\circ\text{K}$ ist schon nach kurzer Einstrahlungsdauer eine Veränderung der primär emittierten strukturierten, blauen Phosphoreszenz von (1) (Abb. 1: 3a; 0,0-Bande: 22600 cm^{-1} , mittlere Lebensdauer $\tau_0 = 2.7 \text{ s}$) nachweisbar: Das Maximum wird langwellig verschoben, die mittlere Lebensdauer verkürzt. Bildet man die Differenz der zu verschiedenen Zeiten gemessenen Phosphoreszenzspektren, so resultiert eine lw, ll-Emissionsbande $\tilde{\nu}_{\text{llEm}} = 19600 \text{ cm}^{-1}$ im grünen Spektralbereich (Tabelle 1: 5). Bei etwas längerdauernder Einstrahlung in 31600 cm^{-1} wird ein neues Absorptionsspektrum mit zwei charakteristischen Bereichen bei ≈ 22000 und $\approx 26000 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 1: 2) beobachtet, das einer Molekülspezies zuzuordnen ist, die wir mit X bezeichnen wollen^[4, 10], und die — wie sich zeigen läßt — über den Triplett-Anregungszustand von (1) entsteht.

Wird in die langwellige Absorptionsbande von X, $\tilde{\nu}_{\text{X}}^{\text{Abs}} \approx 21600 \text{ cm}^{-1}$, eingestrahlt, so ist mit einem Fluoroskop eine Fluoreszenz $\tilde{\nu}_{\text{X}}^{\text{F}}$ (Tabelle 1: 4) im grünen Frequenzbereich zu beobachten, mit dem gleichen Maximum wie es der lw, ll-Emissionsbande $\tilde{\nu}_{\text{llEm}}$ (Tabelle 1: 5) entspricht. Wir deuten daher die grüne lw, ll-Emissionsbande als verzögerte Fluoreszenz $\tilde{\nu}_{\text{X}}^{\text{llEm}}$ von X infolge einer Energieübertragung vom triplettangeregten (1) auf X in einem Frequenzbereich, wo sich die

Die langwellige Verschiebung sowohl von $\tilde{\nu}_{\text{X}}^{\text{llEm}}$ als auch von $\tilde{\nu}_{\text{llEm}}$ und von $\tilde{\nu}_{\text{X}}^{\text{Abs}}$ in der Reihenfolge (λ): $(7) \cdot (1) > (6) \cdot (1) > (5) \cdot (1) > (4) \cdot (1)$ beruht auf der Wechselwirkung von D mit X bei höheren D-Konzentrationen. Die Reihenfolge entspricht einer Abnahme der Donorstärke (einer Zunahme der Ionisationsenergie). X' wird über den Triplett-Anregungszustand von (1) gebildet, der über den Singulett-Anregungszustand des Komplexes entsteht^[9].

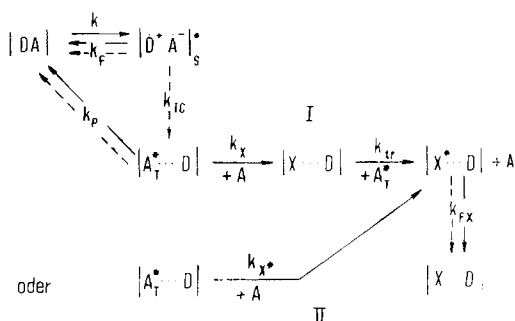
Bei Einstrahlung in die langwellige Absorptionsbande von X' , $\tilde{\nu}_{\text{X}'}^{\text{Abs}}$ (Tabelle 1: 3), wird $\tilde{\nu}_{\text{X}'}^{\text{F}}$ (Tabelle 1: 4 und Abb. 1: 4) emittiert, eine Fluoreszenz der der lw, ll-Emission $\tilde{\nu}_{\text{llEm}}$ (Tabelle 1: 5; Abb. 1: 5) entsprechenden Frequenz; wir fassen $\tilde{\nu}_{\text{llEm}}$ deshalb wiederum als verzögerte Fluoreszenz von X infolge Energieübertragung vom triplettangeregten (1) auf X' auf^[6].

Der Intensitätsabfall der langlebigen Emission ist anfangs nicht exponentiell ($\tau < 2.7 \text{ s}$); erst nach etwa 5 s nimmt die Intensität exponentiell mit $\tau_0 = 2.7 \text{ s}$ ab.

c) EDA-Komplexe mit $A = (1)$; niedrige Donor-Konzentration: $q = c_{\text{D}}/c_{\text{A}} = 4 - 77$, $c_{(1)} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Bei geringer D-Konzentration und ohnehin niedriger, konstanter Konzentration von (1) und bei kleinen Anregungsintensitäten kann die Bildung von X soweit unterdrückt werden^[10], daß alle von uns untersuchten Komplexe von (1) mit (4), (5), (6) oder (7) bei Einstrahlung in die CT-Bande überwiegend die strukturierte Phosphoreszenz von (1) emittieren^[7] (Abb. 1: 3). Die Feinstrukturbanden dieser über das CT-Singulett $\left| \overset{\uparrow}{\text{D}}^+ \overset{\uparrow}{\text{A}}^- \right|_{\text{S}}$ angeregten Phosphoreszenz sind durch unvermeidliche Überlagerung mit der verzögerten Fluoreszenz von X verbreitert, und das Intensitätsmaximum ist nach längeren Wellen verschoben^[8].

d) Folgendes Reaktionsschema ist mit Ergebnissen kinetischer Untersuchungen im Einklang^[10]:



Zwischen den Alternativen I und II kann nicht entschieden werden, wohl aber gelang es andere, noch denkbare Reaktionsmechanismen auszuschließen.

In den Fällen (1) mit (4), (5), (6) oder (7) gilt $E[\dot{D}^+ \dot{A}^-]_S^* > E[\dot{D} \dot{A}^*]_I$, was durch das Auftreten des Phosphoreszenzspektrums von (1) bei Einstrahlung in die CT-Bande bei niedrigen Donorkonzentrationen erwiesen ist^[7].

e) **Hexamethylbenzol-Tetracyanbenzol.** Einstrahlung in die CT-Bande (24600 cm⁻¹) des Komplexes |(8) · (1)| bei T = 100°K ergibt keine strukturierte Phosphoreszenz von (1), auch nicht bei niedrigen Acceptor- und Donorkonzentrationen; hingegen tritt im grünen Spektralbereich die verzögerte Fluoreszenz von X', $\tilde{\nu}_{X'}^{IIEm}$ (Tabelle 1: 5), auf, die sich aber mit einer im roten Spektralbereich liegenden Phosphoreszenz eines Gemischt-Excimeren |(8) · (1)|_T^{*} aus einem triplett-angeregten (1) und (8) überlagert und daher relativ langwellig verschoben ist. Der Intensitätsabfall ist nicht exponentiell ($\tau = 0.4$ bis 1.1 s). Bei erhöhter Konzentration von (8), d.h. zunehmender Excimeren-Konzentration, wird das Maximum $\tilde{\nu}_{X'}^{IIEm}$ in steigendem Maße langwellig verschoben. Bei höherer Temperatur (T = 112°K), wo der glasige Dipropyläther schon viskos zu werden beginnt, ist die an die Glas- (oder an eine Kristall-)Matrix gebundene X-Bildung so gering, daß nur noch die rote Excimeren-Phosphoreszenzbande ($\tilde{\nu}_{max}^{PE} = 16.5 \cdot 10^3$ cm⁻¹; Abb. 1: 6) beobachtet werden kann.

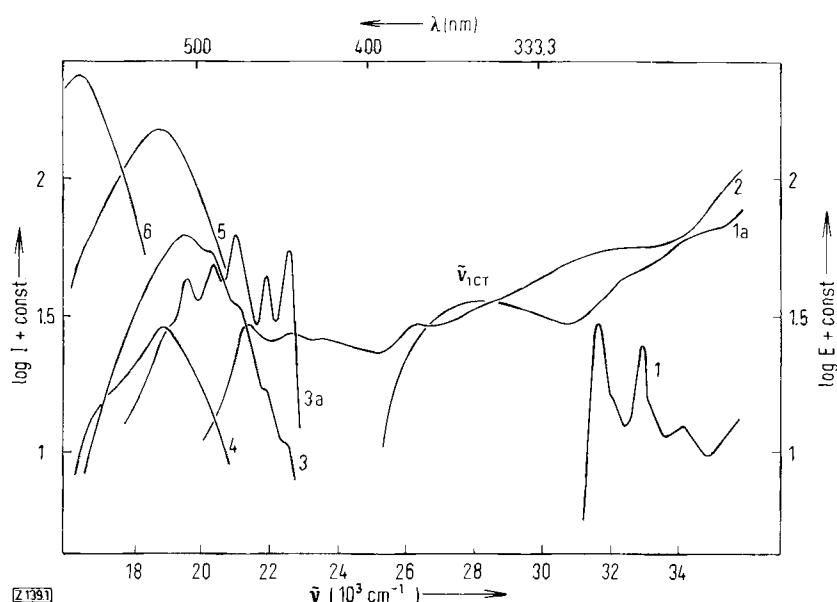


Abb. 1. Absorptions- und Emissionsspektren von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (1) und von EDA-Komplexen $[D \cdot (1)]$ (vgl. Tabelle I und Text). 1: Absorptionsspektrum von (1) ($c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ M). 1a: Absorptionsspektrum von |(6) · (1)|; $\tilde{\nu}_{1CT}$: Erste Charge-transfer-Absorptionsbande; eine zweite CT-Bande liegt im Absorptionbereich von (1). 2: Absorptionsspektrum von X'. 3a: Phosphoreszenzspektrum von (1) ($c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ M). 3 und 5: Absorptions- und Emissionsspektren von (1) mit (6) bei T = 100°K. [3: $c(1) = 1.1 \cdot 10^{-4}$, $c(6) = 8.5 \cdot 10^{-3}$ M; 5: $c(1) = 1.37 \cdot 10^{-4}$, $c(6) = 5.1 \cdot 10^{-1}$ M]. 4: Fluoreszenzspektrum von X. 6: Gemischt-Excimeren-Phosphoreszenz von (1)_T^{*} mit (8) ($c(1) = 1.1 \cdot 10^{-4}$, $c(8) = 6.2 \cdot 10^{-4}$ M; T = 112°K).

f) Unsere Untersuchungen ergeben zusammenfassend, daß die im Zusammenhang mit der Frage nach einem CT-Triplett-Anregungszustand^[1] diskutierten lw,II-Emissionsbanden als verzögerte Fluoreszenz einer Molekülspezies X^[4] gedeutet werden müssen^[10]. Der EDA-Komplex |(8) · (1)| emittiert bei höherer Temperatur zusätzlich eine noch längerwellige Gemischt-Excimeren-Phosphoreszenz von |(8) · (1)|_T^{*}.

Eingegangen am 5. Dezember 1969 [Z 139]

[*] Prof. Dr. G. Briegleb und Dr. D. Wolf
Institut für Physikalische Chemie der Universität
87 Würzburg, Markusstraße 9–11

[1] S. Iwata, J. Tanaka u. S. Nagakura, J. chem. Physics 47, 2203 (1967); s. auch [5b]!

[2] S. Iwata, J. Tanaka u. S. Nagakura, J. Amer. chem. Soc. 88, 894 (1966).

[3] S. P. McGlynn u. J. D. Boggus, J. Amer. chem. Soc. 80, 5096 (1958); R. S. Mulliken, Proc. R. A. Welch Found. Conf. Chem. Res. XI, Radiation and Structure of Matter 1967, 109; G. D. Short, Chem. Commun. 1968, 1500.

[4] Es hat den Anschein, daß X ein Ionenpaar $[\dot{A}^+ \dot{A}^-]$ ist, das infolge der Erhöhung der Elektronenaffinität von (1) um den Betrag der Triplett-Anregungsenergie durch einfachen Elektronenübergang $A\dot{T} + A \rightarrow [\dot{A}^+ \dot{A}^-] \rightleftharpoons \dot{A}^+ + \dot{A}^-$ entsteht. Die Anreicherung von X in absorptionspektroskopisch nachweisbarer Konzentration ist nur in einer Glasmatrix oder in einem Kristallgitter möglich, sowohl bei T = 100°K als auch bei T = 77°K: Einbau der Radikal-Ionen in die Glasmatrix hindert den rückläufigen Prozeß $\dot{A}^+ + \dot{A}^- \rightarrow A + A$ und läßt ihn erst bei höherer Temperatur zu, wenn die Matrix viskos wird oder schmilzt. Daher verschwindet dann auch das Absorptionsspektrum von X; X bleibt aber durch seine grüne Fluoreszenz dennoch nachweisbar. Hayashi, Iwata und Nagakura [5] weisen anhand der ESR-Spektren bestrahlter fester Lösungen von (1) und von Komplexen (1) mit (4), (5), (6), (7) oder (8) in Äthanol sowie von (1) in (6), (4) oder in (4)-Äther das Radikalion $(1)^{\cdot-}$ nach. Die Deutung der bei den Komplexen gemessenen $\Delta m = 2$ -Triplett-Resonanz bei 1440–1610 Gauss als ESR-Signal eines CT-Triplett-Anregungszustandes bedarf neuer Überlegungen.

[5] a) H. Hayashi u. S. Nagakura, Molecular Physics 13, 489 (1967); b) H. Hayashi, S. Iwata u. S. Nagakura, J. chem. Physics 50, 993 (1969).

[6] Iwata, Tanaka und Nagakura [1] beobachteten in den Fällen mit A = (1) die von ihnen als CT-Triplett-Phosphoreszenz gedeutete grüne lw,II-Emission nur an Komplexen mit D = (6), (7) oder (8), nicht aber an Komplexen mit D = (4) oder (5). Wir hingegen finden bei hohen D-Konzentrationen auch für die Komplexe mit (4) und (5) die grüne, unstrukturierte lw,II-Emissionsbande.

[7] Iwata, Tanaka und Nagakura [1] fanden bei Anregung in die CT-Bande nur an den Komplexen von (1) mit Benzol und mit (4) sowie (5) die strukturierte Phosphoreszenz von (1) und vermuteten daher bei diesen Komplexen im Sinne ihrer Interpretation nur einen sehr geringen Anteil an CT-Phosphoreszenz [5b].

[8] Bei mittleren und hohen D-Konzentrationen ist dieser Überlagerungseffekt wesentlich stärker, die Feinstruktur verschwindet und die Verschiebung der Maxima der Iw,II-Emissionsbanden nimmt mit der Donorkonzentration zu.

[9] In Fällen, wo $E_{\text{I} \rightarrow \text{S}}^{\text{D}^+ \cdot \text{A}^-} \leq E_{\text{I} \rightarrow \text{A}}^{\text{D}^+ \cdot \text{A}^-}$ ist, konnte keine X-Bildung festgestellt werden (z. B. bei $\text{A} = (1)$, $\text{D} = \text{Tetramethyl-}p\text{-phenylendiamin}$).

[10] In extenso; auch im Hinblick auf Komplexe mit $\text{A} = (2)$ oder (3) , s. in G. Briegleb u. D. Wolf, noch unveröffentlicht.

[3] E. Stahl u. H. Kaldeney, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 323, 182 (1961).

[4] Spr. Salom. 6, 6 8.

[5] H. Markl in: Grzimeks Tierleben, Enzyklopädie des Tierreiches. Kindler Verlag, Zürich 1969, Bd. II, S. 503.

[6] W. Sexton: Chemische Konstitution und biologische Wirkung. Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 364.

[7] Vgl. [6], S. 379.

Pflanzliche Bioregulatoren als Inhaltsstoffe der Metathorakaldrüsen der Knotenameisen (*Myrmicinae*)^[**]

Von Hermann Schildknecht und Knut Koob^[*]

Atta sexdens, die Blattschneiderameise, ist evolutionistisch gesehen eine hochentwickelte Form staatenbildender Ameisen. Ihr Verhalten ist gut untersucht — ihre Drüsenchemie nur zum Teil^[1], obwohl man beides kaum trennen kann. Waren wir schon überrascht, in den Metathorakaldrüsen Phenyllessigsäure zu finden^[2], so noch mehr durch ein neues Analyseergebnis der in Wasser schwer löslichen Inhaltsstoffe dieser Drüsen.

Dünnschichtchromatographisch konnte das Reinsekret von 60 Drüsen auf Kieselgel GF (Merck) in Petroläther — Äther — Eisessig (67 : 30 : 3) in zwei fluoreszenzlöschende Zonen aufgetrennt werden, wobei es sich bei der frontnahen ($R_F = 0.5$) um die Phenyllessigsäure und bei der anderen ($R_F = 0.3$) um eine noch unbekannte Substanz handelte. Da sich diese aber rasch unter Verfärbung von rosa nach braun zersetzte, isolierten wir sie aus dem Metathorakaldrüsenextrakt von 40 g Ameisen mit einer Sephadexsäule (LH-20). Nach dem UV-Spektrum und der Reaktion mit dem van-Urk-Reagens^[3] mußte die unbekannte Drüsensubstanz ein Indolderivat sein. Eine Carboxylgruppe wurde aufgrund der Polarität vermutet; wegen der Zersetzlichkeit der Säure wurde der Methylester gereinigt und identifiziert.

Von mehreren Vergleichssubstanzen zeigte nur die 3-Indolylessigsäure die gleichen R_F -Werte, die gleiche Farbreaktion und die gleiche UV-Absorption wie die gelchromatographisch isolierte unbekannte Komponente. Auch im veresterten Sekret konnten wir die über die Sephadexsäule erhaltene entsprechende Fraktion massenspektrometrisch als 3-Indolylessigsäure-methylester identifizieren. Die quantitative UV-Spektrometrie ergab pro Drüse 10^{-7} bis $5 \cdot 10^{-7}$ g oder $5.7 \cdot 10^{-10}$ bis $2.8 \cdot 10^{-9}$ mol 3-Indolylessigsäure; das entspricht einer 1- bis 6-proz. Lösung in den Drüsen.

3-Indolylessigsäure haben wir außerdem bei der roten Knotenameise *Myrmica laevinodis* nachgewiesen. Dieser Befund ist hochinteressant, weil sich die Knotenameisen ihre Winternahrung sammeln^[4] wie einst die primitiven Menschen. Die Blattschneiderameisen gehen noch einen Schritt weiter: Sie kultivieren Pilze^[5]. Die „Sammler“ und die „Züchter“ haben also sehr wahrscheinlich viel früher als der Mensch Wachstumsstoffe zum Züchten und Lagern ihrer Nahrung verwendet. Das Heteroauxin (3-Indolylessigsäure) beeinflusst nämlich nicht nur das Wachstum, sondern es hemmt auch das Keimen von Samen^[6]. Ob dabei die Phenyllessigsäure und die 3-Indolylessigsäure synergistisch wirken^[7], wollen wir noch klären.

Eingegangen am 15. Januar 1970 [Z 140]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. K. Koob
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Gößwald, Würzburg, für die Überlassung von Blattschneiderameisen.

[1] A. Butenandt, B. Linzen u. M. Lindauer, Arch. Anat. microsc. Morph. exp., 48, 13 (1959).

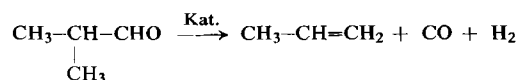
[2] U. Maschwitz, K. Koob u. H. Schildknecht, Insect Physiol. 1970, im Druck.

Katalytische Aldehyd-Spaltung zu Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Von Jürgen Falbe, Hans Tummes und Heinz-Dieter Hahn^[*]

Bei der Olefin-Hydroformylierung (Oxosynthese) nach Roelen^[1] werden in den meisten Fällen Aldehyd-Isomeren-gemische gebildet. Versuche zur Verbesserung der Selektivität zugunsten geradkettiger Produkte hatten bisher nur begrenzten Erfolg. So entsteht bei der heute technisch ($>10^6$ t/a!) durchgeführten Hydroformylierung von Propen zu Butyraldehyd bei der Mehrzahl der Verfahren neben vier Teilen Butyraldehyd mindestens ein Teil Isobutyraldehyd^[2]. Die große Menge Isobutyraldehyd findet nur in geringem Maße chemische Verwendung; der überwiegende Teil muß zur Zeit verbrannt werden.

Unsere Versuche, diesen unbefriedigenden Zustand zu ändern, führten zu einer selektiven Spaltung des Isobutyraldehyds bei 250–350 °C an Platinmetalle enthaltenden Festbett-katalysatoren in der Gasphase mit Umsätzen von 80 bis 100%^[3] in die Reaktanden der Oxosynthese — Propen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff.



Nur wenig Propen wird dabei zu Propan hydriert.

In einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage zeigten die Katalysatoren eine technischen Ansprüchen genügende Aktivitätsdauer; sie lassen sich außerdem mehrmals regenerieren. Abscheidungen von Kohlenstoff oder anderen Zersetzungsprodukten auf dem Katalysator können im Reaktor mit Luft abgebrannt werden.

Durch Rückführung der genannten Spaltprodukte in die Oxosynthese ist es also möglich, Propen nahezu ausschließlich in den erwünschten Butyraldehyd überzuführen.

Die Spaltreaktion gelingt auch mit anderen Aldehyden (vgl. Tabelle). Benzaldehyd ergibt das Decarbonylierungsprodukt Benzol.

Anwendungsbeispiele ($T = 280\text{--}300^\circ\text{C}$; Verweilzeit [a] 3–4 s).

Aldehyd	Umsatz (%)	Ausbeute in mol/100 mol umgesetzten Aldehyd (Selektivität)		
		Olefin	CO	H ₂
Isobutyraldehyd	82	93 (Propen)	100	84
Butyraldehyd	76	87 (Propen)	100	83
3-Methylbutanal	97	83 (Isobuten)	97	81
2-Äthylhexanal	85	89 [b] (Hepten)	98	82
Benzaldehyd	67	100 (Benzol)	100	—

[a] Bezogen auf Aldehyd. [b] Gemisch stellungs- und konfigurationsisomerer Heptene.

Eingegangen am 13. Januar 1970 [Z 141]

[*] Dr. J. Falbe, Dr. H. Tummes und Dr. H.-D. Hahn
Ruhrchemie AG
42 Oberhausen-Holten, Postfach 35

[1] O. Roelen, DBP 849 548 (1938), Ruhrchemie AG; Chem. Zbl. 1953, 927; US-Pat. 2 327 060 (1943); Chem. Abstr. 38, 550 (1944).

[2] J. Falbe: Synthesen mit Kohlenmonoxid. Springer, Berlin 1967.

[3] J. Falbe, H. Tummes u. H. D. Hahn, Dt. Pat.-Anm. 1 917 244 P (1969).