

Rhodium-Phosphit-SILP-Katalysatoren für die hochselektive Hydroformylierung von gemischten C₄-Strömen**

Michael Jakuttis, Andreas Schönweiz, Sebastian Werner, Robert Franke, Klaus-Diether Wiese, Marco Haumann* und Peter Wasserscheid*

Die Hydroformylierung von Alkenen in Gegenwart gelöster Rhodium-Komplexe ist nicht nur eine der wichtigsten Anwendungen homogener Katalysatoren in der chemischen Industrie,^[1] sie ist auch eine etablierte Testreaktion für die Immobilisierung gelöster Katalysatorkomplexe.^[2] In den vergangenen Jahren sind ionische Flüssigkeiten verstärkt als Lösungsmittel für die Hydroformylierung in Form einer Flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse untersucht worden.^[3] Im Vergleich zur wässrig-organischen Zweiphasenkatalyse des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozesses^[4] weisen ionische Flüssigkeiten eine verbesserte Löslichkeit für höhere Alkene auf^[5] und zeigen Verträglichkeit gegenüber Phosphitliganden, die in wässrigem Medium zügig durch Hydrolyse zersetzt werden.^[6]

Trotz dieser Vorteile gibt es nach unserer Kenntnis bisher kein Beispiel einer industriellen Realisierung der zweiphasigen Hydroformylierung mit ionischer Katalysatorphase. Zwei wesentliche Gründe stehen der technischen Umsetzung entgegen: Die große Menge an relativ teurer ionischer Flüssigkeit, die benötigt wird, und deren hohe Viskosität, die zu langsamen Stofftransportprozessen führt.

Um diese Nachteile zu umgehen, haben wir und andere Arbeitsgruppen^[7] in den letzten Jahren das Konzept der „Supported Ionic Liquid Phase“-Katalysatoren (SILP) entwickelt. Zur Synthese eines SILP-Materials wird ein dünner Film einer ionischen Flüssigkeit, welche den Katalysator-komplex homogen gelöst enthält, durch Physisorption auf die große innere Oberfläche eines porösen Feststoffs aufge-

bracht.^[8] Die Dicke des ionischen Flüssigkeitsfilms liegt hierbei im Bereich weniger Nanometer, sodass der Stofftransportwiderstand durch die extrem kurze Diffusionsstrecke minimiert wird. Ferner wird die ionische Flüssigkeit sehr effizient genutzt, d.h., verglichen mit einem Flüssig-flüssig-System kann die gleiche Katalyseleistung mit deutlich weniger ionischer Flüssigkeit erzielt werden.

Da sich ionische Flüssigkeiten im Allgemeinen durch einen sehr geringen Dampfdruck auszeichnen,^[9] ist die SILP-Katalyse besonders aussichtsreich für kontinuierliche Gasphasenreaktionen. Dabei kommt der in der ionischen Flüssigkeit gelöste Katalysator ausschließlich mit gasförmigen Substraten und Produkten in Kontakt. In der kontinuierlichen Gasphasen-Hydroformylierung reiner 1-Alkenströme, z.B. Propen und 1-Buten, hat sich das SILP-Konzept bereits als erfolgreich erwiesen. Für einen Rh-SILP-Katalysator mit dem sulfonierten Diphosphanliganden Sulfoxantphos (**1**) wurden Aktivitäten von TOF = 500 h⁻¹ (für Propen) und 564 h⁻¹ (für 1-Buten) erhalten.^[10,11] Die Katalysatorstandzeiten erreichten 200 h (für Propen) und 120 h (für 1-Buten).^[10,12] Der Sulfoxantphos-Rhodium-Katalysator ist jedoch nicht in der Lage, interne Alkene wie 2-Buten zu isomerisieren oder zu linearen Aldehyden umzusetzen. Um ein technisches C₄-Gemisch aus dem Steamcracker zu dem gewünschten linearen Pentanal umzusetzen, wird daher ein anderes Katalysatorsystem benötigt. Phosphit-Rhodium-Komplexe sind für ihre hohe Isomerisierungs- und Hydroformylierungsaktivität bekannt und können in klassischer, einphasiger Homogenkatalyse interne Alkene mit guter bis sehr guter Selektivität zu linearen Aldehyden umsetzen.^[13] Die meisten Phosphitliganden sind jedoch sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, was ihren Einsatz in großen Mengen und die Wiederverwendung der Rhodium-Phosphit-Katalysatoren zu großen Herausforderungen macht.^[14]

Hier zeigen wir die Verwendung des neuartigen Diphosphitliganden **2** in Form eines SILP-Katalysators in der kontinuierlichen Gasphasen-Hydroformylierung eines technischen C₄-Gemischs nach Schema 1. Die Synthese von **2** und die Anwendung dieses Liganden in der homogenkatalytischen Hydroformylierung in organischen Lösungsmitteln wurden kürzlich von der Arbeitsgruppe Börner beschrieben.^[15]

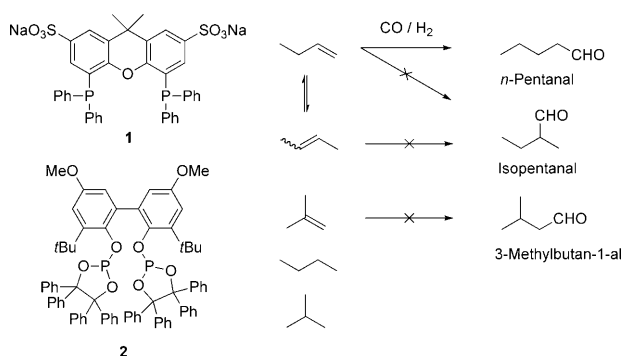
Das hier verwendete Raffinat 1 der Evonik-Oxeno GmbH hatte folgende Zusammensetzung: 43.1 % Isobuten, 25.6 % 1-Buten, 9.1 % *trans*-2-Buten, 7.0 % *cis*-2-Buten sowie 14.9 % unreaktive Butane und 0.3 % 1,3-Butadien. Um selektiv das lineare Pentanal zu erhalten, müssen die 2-Butene erst isomerisiert und anschließend hydroformyliert werden.

[*] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, Prof. Dr. P. Wasserscheid
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7421
E-Mail: wasserscheid@crt.cbi.uni-erlangen.de

Dr. M. Haumann
Chemical Reaction Engineering
Friedrich-Alexander-Universität, Campus Busan
1276 Jisa-Dong, Gangseo-Gu, Busan 618-230 (Republik Korea)
Fax: (+82) 51 899-8001
E-Mail: marco.haumann@busan.fau.de
Dr. R. Franke, Dr. K.-D. Wiese
Evonik Oxeno GmbH
Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl (Deutschland)

[**] A.S., M.H., S.W. und P.W. bedanken sich bei der DFG für die zusätzliche Unterstützung im Rahmen des Erlanger Exzellenzclusters „Engineering of Advanced Materials“. SILP = Supported Ionic Liquid Phase.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007164> zu finden.



Schema 1. Links: Sulfoxantphos (**1**) und der neuartige Diphosphitligand **2**. Rechts: Mögliche Reaktionswege für die Hydroformylierung eines gemischten C₄-Substrats zur bevorzugten Bildung von *n*-Pentanal.

Gleichzeitig darf das vorhandene Isobuten nicht vom Katalysator umgesetzt werden.

Um den Rh-2-SILP-Katalysator herzustellen, wurde eine Literaturvorschrift leicht modifiziert (siehe *Experimentelles*). 2 g des SILP-Katalysators wurden in einen Festbettreaktor gefüllt und von oben mit einer Mischung aus Raffinat 1 und Synthesegas durchströmt. Die Reaktionsprodukte wurden mit Online-Gaschromatographie (GC) analysiert. Details zur verwendeten Reaktionsanlage mit Festbettreaktor wurden in einer früheren Veröffentlichung beschrieben^[10] und finden sich in den Hintergrundinformationen.

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Rh-2-SILP-Katalysator bei verschiedenen Temperaturen getestet und der Verlauf von Umsatz und *n*-Pentanal-Selektivität über die Versuchsdauer aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt.

Bei Reaktionstemperaturen von 80, 90 und 100 °C zeigte das System eine hervorragende Regioselektivität zum linearen

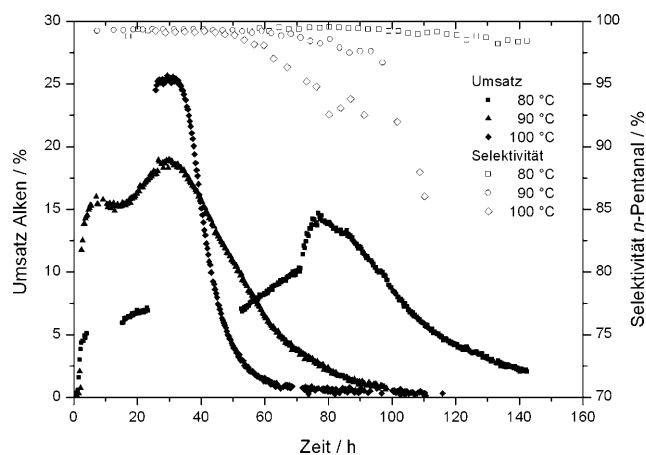


Abbildung 1. Hydroformylierung eines industriellen C₄-Gemischs (Raffinat 1, 500 ppm H₂O) unter Verwendung eines Rh-2-SILP-Katalysators. $p_{\text{gesamt}} = 10$ bar, $p_{\text{Raffinat1}} = 2$ bar, $p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}} = 4$ bar. Gesamtvolumenstrom = 13.8 mL min⁻¹, Verweilzeit = 29 s, $m_{\text{SILP}} = 3$ g, $w_{\text{Rh}} = 0.2$ Gew%, $2/\text{Rh} = 10$, Beladung an ionischer Flüssigkeit = 10 Vol.-% [EMIM][NTf₂] bezüglich Gesamtporenvolumen. Umsatz (■, ▲, ◆) und Selektivität (□, ○, ◇) aufgetragen über die Zeit bei $T = 80$ (■, □), 90 (▲, ○) und 100 °C (◆, ◇). EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazolium, NTf₂ = Bis(trifluormethansulfonyl)imid.

ren Pentanal (bis 99.5 %). Trotz des hohen Anteils von 43.1 % Isobuten im Substratstrom wurde keine Bildung von 3-Methylbutan-1-al beobachtet. Die 2-Butene im Substratstrom wurden offensichtlich nur nach In-situ-Isomerisierung letztlich zum linearen Produkt hydroformyliert. Der Rh-2-SILP-Katalysator zeigte zwar eine hohe Aktivität (20 % Umsatz entsprechen bei diesem Experiment einer TOF von 330 h⁻¹), jedoch nur eine geringe Stabilität. Nach einer anfänglichen Aktivierungsphase desaktivierte der Katalysator rasch, wobei die Desaktivierungsneigung mit steigender Temperatur zunahm. Der Anstieg der Aktivität zu Beginn der Versuche deutet auf den langsamen Abbau des Liganden hin, da ein niedrigeres L/Rh-Verhältnis bekanntermaßen zu aktiveren Katalysatoren führt.^[16] Sobald die gesamte Menge an Ligand im IL-Film abgebaut war (wobei in einem frisch hergestellten SILP-Katalysator das Ligand/Rh-Verhältnis 10 betrug), bildeten sich aus den homogen gelösten Rh-Komplexen unter den Reaktionsbedingungen inaktive Rh-Cluster.^[17] Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass dieser Prozess temperaturabhängig ist und zu einem irreversiblen Verlust der katalytischen Aktivität führt.

Aufgrund der sehr geringen Stabilität des Liganden gegenüber Hydrolyse lag die Vermutung nahe, dass die Desaktivierung durch Spuren von Wasser im gasförmigen Substratgemisch verursacht sein könnte. In den folgenden kontinuierlichen Hydroformylierungsversuchen wurde daher ein getrocknetes Raffinat 1 von Evonik-Oxeno mit einem Wassergehalt unter 16 ppm eingesetzt. Zusätzlich wurde dem Katalysatorsystem ein Säurefänger zugegeben, da bei der Hydrolyse des Liganden Phosphorsäuren gebildet werden, die in einer autokatalytischen Reaktion den Ligandenabbau weiter verstärken. In unabhängigen Versuchsreihen wurde Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat (**3**, BTPS; Evonik-Oxeno) als geeigneter Säurefänger identifiziert, da **3** nicht mit der katalytisch aktiven Spezies reagiert oder wechselwirkt. Durch Zugabe eines vierfachen molaren Überschusses an BTPS (bezogen auf Ligand **2**) konnte die Stabilität des Katalysatorsystems signifikant verlängert werden, wie Abbildung 2 für den katalytischen Langzeitversuch bei 100 °C zeigt.

Dank der genannten Verbesserungen konnte der Anfangsumsatz von 25 % über eine Versuchsdauer von mehr als 800 h unter Wahrung der sehr hohen Selektivität für *n*-Pentanal aufrechterhalten werden. Die mittlere Aktivität des Rh-2-SILP-Systems betrug in diesem Langzeitversuch 410 h⁻¹ und führte zu einer kumulierten TON von mehr als 350 000 über die gesamte Reaktionszeit. Dieser erfolgreiche Stabilitätstest bestätigte eindrucksvoll, dass der neuartige Phosphitligand **2** zu einem hochselektiven und sehr aktiven SILP-Katalysatorsystem führen kann, wenn geeignete Maßnahmen, wie die Trocknung des Substratstroms und die Verwendung eines geeigneten Säurefängers, getroffen werden.

Kinetische Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen 70 und 100 °C lieferten eine partielle Reaktionsordnung von 1 bezüglich der eingesetzten Substratkonzentration. Die Variation der Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenmonoxid ergab für H₂ einen leicht positiven, für CO hingegen einen leicht negativen Einfluss auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit

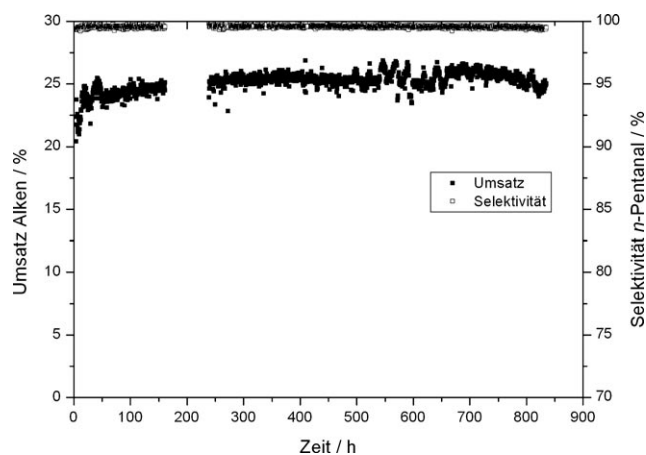


Abbildung 2. Hydroformylierung eines industriellen C_4 -Gemischs (Raffinat 1, < 16 ppm H_2O) unter Verwendung eines Rh-2-SILP-Katalysators. $T = 100^\circ C$, $p_{\text{gesamt}} = 10$ bar, $p_{\text{Raffinat1}} = 2$ bar, $p_{H_2} = p_{CO} = 4$ bar. Gesamtvolumenstrom = 29.2 mL min^{-1} , Verweilzeit = 15 s, $m_{\text{SILP}} = 3$ g, $w_{Rh} = 0.2$ Gew %, $2/Rh = 10$, $3/2 = 4$, Beladung an ionischer Flüssigkeit = 10 Vol.-% [EMIM][NTf₂] bezüglich Gesamtporenvolumen. Umsatz (■) und Selektivität (□) aufgetragen über die Zeit.

dem allgemein akzeptierten Wilkinson-Mechanismus für ligandmodifizierte Rhodiumkatalysatoren.^[18] Im untersuchten Temperaturbereich ergab sich für das Rh-2-SILP-System eine Aktivierungsenergie von $E_A = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Um die Leistungsfähigkeit des neuen Rh-2-SILP-Systems noch weiter zu steigern, wurden die Reaktionstemperatur auf $120^\circ C$ erhöht und der Gesamtdruck auf 25 bar gesteigert. Unter diesen Bedingungen wurde eine TOF von 3600 h^{-1} erreicht, was einer Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) von $850 \text{ kg } n\text{-Pentanal pro Kubikmeter Reaktorvolumen und Stunde}$ entspricht. Dies ist – nach unserem Kenntnisstand – die höchste RZA, die bisher für einen SILP-Katalysator berichtet wurde. Mit diesem Wert übertrifft das hier vorgestellte SILP-Katalysatorsystem die meisten industriell realisierten homogenkatalytischen Prozesse. Selbst unter diesen anspruchsvolleren Reaktionsbedingungen zeigte das System stets eine Selektivität für n -Pentanal von über 99%. Es verdient Beachtung, dass dieses Ergebnis mit einem Katalysator erzielt werden konnte, der makroskopisch betrachtet wie ein trockener Feststoff wirkt und die beschriebene Reaktion mit einem hoch verdünnten industriellen C_4 -Gemisch (mit 43 % unreaktivem Isobuten) durchgeführt wurde. Ferner konnte im kondensierten Aldehydprodukt mit ICP-AES-Analysen keinerlei ausgeprägtes Rh detektiert werden (Nachweisgrenze ca. 100 ppb). Eine weitere Temperaturerhöhung, um die katalytische Produktivität noch mehr zu steigern, war aufgrund der begrenzten thermischen Stabilität des Phosphitliganden nicht möglich.

Die beschriebenen katalytischen Experimente wurden durch ^{31}P -NMR-Untersuchungen ergänzt, die zusätzliche Informationen zur Natur und Stabilität des Rh-2-SILP-Katalysators liefern sollten. Zunächst wurde eine frische Lösung der $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ -Vorstufe (acac = Acetylacetonato) mit einem zehnfachen Überschuss des Liganden **2** in der ionischen Flüssigkeit [EMIM][NTf₂] hergestellt und vermessen (Abbildung 3a). Neben dem Hauptsignal bei $\delta = 145.3 \text{ ppm}$

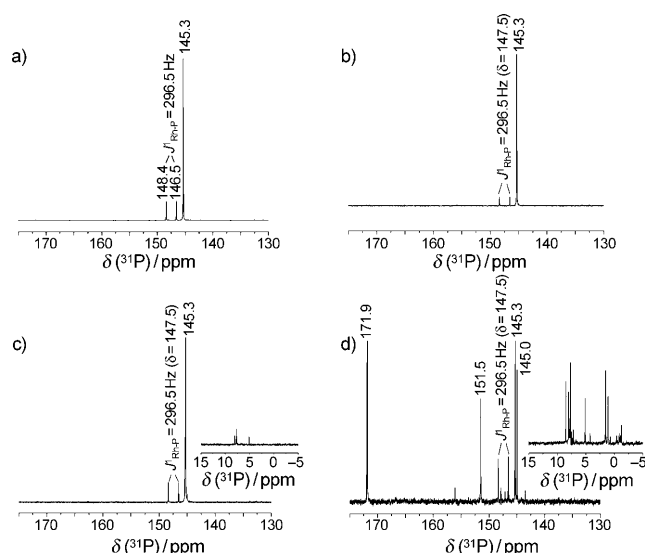


Abbildung 3. ^{31}P -NMR-Spektren von Rh-2-Katalysatorlösungen: a) Rh-2 in [EMIM][NTf₂], gelöst in CH_2Cl_2 ; b) frischer Rh-2-SILP, gewaschen mit CH_2Cl_2 ; c) Rh-2-SILP, 10 Monate unter Argon gelagert, gewaschen mit CH_2Cl_2 ; d) gebrauchter Rh-2-SILP, 800 h Standzeit, gewaschen mit CH_2Cl_2 .

für den freien Liganden zeigt das Spektrum ein Dublett bei $\delta = 147.5 \text{ ppm}$ ($J_{\text{Rh-P}} = 296 \text{ Hz}$), das von der dimeren Rhodium-Phosphit-Spezies stammt.^[19] In einem Vergleichsversuch wurde ein frisch hergestellter Rh-2-SILP-Katalysator mit wasserfreiem Dichlormethan gewaschen, um die ionische Katalysatorlösung vom Träger zu entfernen. Die ^{31}P -NMR-Analyse dieser Waschlösung (Abbildung 3b) zeigte erneut ein starkes Signal bei $\delta = 145.3 \text{ ppm}$ sowie das Dublett bei $\delta = 147.5 \text{ ppm}$. Aus dem Vergleich beider Experimente lässt sich der Schluss ziehen, dass der Kontakt mit dem Trägermaterial bei der Herstellung des SILP-Katalysators die Natur des gelösten Katalysatorkomplexes und des freien Liganden nicht verändert. Selbst ein SILP-Katalysator, der 10 Monate unter Schutzgas in einer Glovebox gelagert wurde, zeigte nach dem Waschen mit CH_2Cl_2 noch immer die gleichen Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 3c). Im Bereich von $\delta = 5$ bis 8 ppm traten nun allerdings zusätzlich schwache Signale auf, die von einer geringfügigen Oxidation des Liganden zeugen.^[20] Diese Untersuchungen zeigen, dass Rh-2-SILP-Katalysatoren bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss auch über einen längeren Zeitraum stabil gelagert werden können.

In weiteren NMR-spektroskopischen Versuchen wurde das SILP-Katalysatormaterial untersucht, das zuvor über 800 h eine stabile katalytische Wirkung gezeigt hatte (siehe Abbildung 2). Nach dem Ausbau aus dem Reaktor wurde der Katalysator mit CH_2Cl_2 gewaschen, und die erhaltene Waschlösung erneut mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 3d). Wenngleich auch hier die bekannten Signale für den freien Liganden und den Rhodium-Phosphit-Komplex zu erkennen sind, zeigt das Spektrum doch zusätzliche Signale bei $\delta \approx 172$ und 152 ppm sowie im Bereich von $\delta = -2$ bis 8 ppm . Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass aus technischen Gründen ein kurzzeitiger Luftkontakt des SILP-Ma-

terials beim Ausbau aus dem Reaktor nicht zu vermeiden war. Eine Vergleichsprobe des Rh-2-Komplexes zeigte jedoch auch nach 10 min in Gegenwart von H_2O_2 keine deutlich erkennbaren Abbau- oder Oxidationsprodukte. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die detektierten Abbauprodukte des Liganden während der Katalyse entstanden sind, auch wenn die Selektivität des Systems während der 800 h Standzeit des Katalysators dadurch nicht negativ beeinflusst wurde. Die genaue Art der detektierten Abbauprodukte und ihre Rolle in der Rh-2-SILP-katalysierten Hydroformylierung sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt. Ergänzend sei erwähnt, dass ^1H -NMR-Spektren der gleichen SILP-Katalysator-Waschlösung sehr intensive Signale der ionischen Flüssigkeit zeigen, was beweist, dass auch nach 800 h Reaktionszeit der ionische Flüssigkeitsfilm nach wie vor auf dem Träger zu finden ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Diphosphitligand **2** erfolgreich in der kontinuierlichen Gasphasen-Hydroformylierung eines verdünnten technischen C_4 -Schnitts unter Nutzung der SILP-Technologie eingesetzt werden konnte. Betrachtet man die komplexe Zusammensetzung des technischen Substrats, so ist die erzielte Selektivität von über 99% für *n*-Pentanal unter allen getesteten Bedingungen sehr bemerkenswert. Dies zeigt zum einen, dass das verwendete Rh-2-SILP-Material ein hochaktiver Isomerisierungs- und Hydroformylierungskatalysator ist, der selektiv CO/H_2 an 1-Buten addiert und dabei gleichzeitig die vorhandenen 2-Butene sowie den hohen Anteil an Isobuten (43.1% des Substratgemischs) nicht direkt hydroformyliert. Zudem ergibt sich als weitere bemerkenswerte Erkenntnis, dass der neutrale Diphosphitligand **2** ohne weitere Modifizierung sehr effizient in der kontinuierlichen Gasphasen-Hydroformylierung eingesetzt werden kann. Der gleiche Ligand würde in einem Flüssig-flüssig-Zweiphasensystem mit ionischer Katalysatorphase rasch in die organische Phase extrahiert, und eine Funktionalisierung mit polaren oder ionischen Ankergruppen wäre notwendig, um eine Immobilisierung in der ionischen Flüssigkeit zu erreichen. Verglichen mit früheren Arbeiten zur Gasphasen-Hydroformylierung mit SILP-Katalysatoren, in denen Liganden mit ionischen Ankergruppen eingesetzt wurden (z.B. Sulfoxantphos, **1**), werden die Erkenntnisse dieser Arbeit sicher den Einsatz nichtionischer Ligandsysteme in der Entwicklung zukünftiger SILP-Katalysatoren befähigen.

Erwartungsgemäß erwies sich der Diphosphitligand **2** als hydrolyseempfindlich. Dieses Problem konnte durch die Verwendung eines getrockneten Substratsstroms und durch das Einbringen eines Säurefängers in den ionischen Flüssigkeitsfilm gelöst werden, sodass letztlich die Stabilität des SILP-Katalysators auf über 30 Tage ausgedehnt werden konnte. Während dieser Versuchszeit im kontinuierlichen Betrieb konnte eine TON von mehr als 350 000 realisiert werden. Unter verschärften Bedingungen (120°C, 25 bar Gesamtdruck) ließ sich die Leistungsfähigkeit des Rh-2-SILP-Katalysators auf eine TOF von 3600 h^{-1} und eine RZA von $850\text{ kg}_{n\text{-Pentanal}}\text{ m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ steigern. Dieses hohe Maß an Produktivität konnte mindestens 10 h ohne erkennbare Desaktivierung oder Selektivitätsverlust aufrecht erhalten werden.

Unsere Arbeit zeigt in eindrucksvoller Weise, dass das SILP-Konzept besonders gut geeignet ist, um Homogenkatalysatoren mit komplexen, empfindlichen und teuren Liganden in hocheffizienter Weise in kontinuierlichen Festbettreaktoren zu nutzen. Das im vorliegenden Fall untersuchte Rhodium-Diphosphit-SILP-System zeigt erstaunliche Raum-Zeit-Ausbeuten und exzellente Selektivitäten beim Einsatz des technischen Substrats Raffinat 1, für dessen Umsetzung zu *n*-Pentanal ein Isomerisierungsschritt mit einer nachfolgenden Hydroformylierung gekoppelt werden muss. Die untersuchten Systeme sind sicherlich auch für zukünftige industrielle Anwendungen von Bedeutung.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Reaktoraufbaus wurde bereits an anderer Stelle publiziert und findet sich in den Hintergrundinformationen. Die NMR-Messungen der SILP-Katalysatoren wurden mit einem Jeol-Spektrometer (400 MHz) durchgeführt. Weitere Einzelheiten finden sich ebenfalls in den Hintergrundinformationen.

Ligand **2** und Säurefänger **3** wurden von der Evonik-Oxeno GmbH zur Verfügung gestellt. Für die SILP-Katalysatorsynthese wurde zunächst $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})]$ (Aldrich) in wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und 5 min gerührt. Der ebenfalls in CH_2Cl_2 gelöste Ligand **2** wurde in einem zehnfachen molaren Überschuss ($2/\text{Rh}=10$) zugegeben, und die erhaltene gelbe Lösung wurde weitere 5 min gerührt. Im Fall der Verwendung des Säurefängers wurde dieser in einem vierfachen molaren Überschuss ($3/2=4$) in CH_2Cl_2 gelöst und der Rh-2-Lösung zugesetzt. Danach erfolgte die Zugabe der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$ (Merck KGaA). Nach 5 min Rühren wurde die entsprechende Menge Silica Gel 100 (Merck KGaA) hinzugegeben, und die Suspension wurde 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend vorsichtig im Rotationsverdampfer entfernt, wobei man ein hellgelbes Pulver erhielt. Details finden sich in den Hintergrundinformationen. Der so hergestellte SILP-Katalysator wurde bis zum Gebrauch unter Argon gelagert und unter Schutzgas in den Reaktor überführt.

Eingegangen am 15. November 2010

Online veröffentlicht am 8. April 2011

Stichwörter: Buten · Hydroformylierungen · Isomerisierungen · Phosphite · Supported Ionic Liquid Phase

- [1] „Hydroformylation“: C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [2] „Catalyst Separation, Recovery and Recycling“: *Catalysis by Metal Complexes, Vol. 30* (Hrsg.: D. Cole-Hamilton, R. Tooze), Springer, Dordrecht, **2006**.
- [3] a) „Transition Metal Catalysis in Ionic Liquids“: P. Wasserscheid, P. S. Schulz in *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; b) V. I. Pärulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665; c) M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474–1497; d) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A* **2010**, *373*, 1–56.
- [4] C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 219–225.
- [5] D. Camper, C. Becker, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1928–1933.

- [6] F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Commun.* **2001**, 1360–1361.
- [7] a) C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932–12933; b) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 452–455; c) A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 826–830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 815–819; d) Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 817–847.
- [8] a) C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010–3011; b) C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50–56; c) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 695–706; d) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 91–102.
- [9] a) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, N. J. L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834; b) P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, *439*, 797.
- [10] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, B. S. K. Gorle, P. Wasserscheid, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9853–9859.
- [11] M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 425–431.
- [12] M. Haumann, M. Jakuttis, S. Werner, P. Wasserscheid, *J. Catal.* **2009**, *263*, 321–327.
- [13] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *206*, 179–184.
- [14] „Catalyst Preparation and Decomposition“: P. W. N. M. van Leeuwen in *Catalysis by Metal Complexes: Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [15] A. Börner et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] „Phosphines as Ligands“: P. W. N. M. van Leeuwen, C. P. Casey, G. T. Whiteker in *Catalysis by Metal Complexes: Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [17] a) B. L. Booth, M. J. Else, R. Fields, R. N. Haszeldine, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 119–131; b) E. Billig, J. D. Jamerson, R. L. Pruett, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, C49.
- [18] a) J. F. Young, J. A. Osborn, F. A. Jardine, G. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 131; b) D. Evans, J. A. Osborn, G. J. Wilkinson, *Chem. Soc.* **1968**, 3133; c) D. Evans, G. Yagupsky, G. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2660.
- [19] A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 835–847.
- [20] ³¹P-NMR-Verschiebungen möglicher Abbauprodukte wurden mit der Vorhersagesoftware ACD/Labs berechnet.