

Organische Reaktionen an stark sauren Nafion/Silica nanokompositen Katalysatoren

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

vorgelegt von Diplom-Chemiker

Alfred Heidekum

aus Rheinkamp jetzt Moers

Berichter:

Universitätsprofessor Dr. Wolfgang Hölderich

Universitätsprofessor Dr. Dieter Enders

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Dezember 2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse im Institut für Brennstoffchemie und physikalisch-chemische Verfahrenstechnik der RWTH Aachen von September 1995 bis Juni 1998 angefertigt.

Mein Dank gebührt Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wolfgang Hölderich für die Vergabe des interessanten Themas, die stete Diskussionsbereitschaft und wissenschaftliche Unterstützung sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Dr. Heinz Hefter und Herrn Dr. Leo Manzer, DuPont de Nemours, danke ich für die Ermöglichung der finanziellen Unterstützung durch die Firma DuPont.

Herrn Dr. Mark Harmer, DuPont de Nemours, danke ich recht herzlich für die Bereitstellung der Katalysatoren, den stetigen transatlantischen Wissenstransfer sowie für die gemeinsame Erarbeitung mehrerer wissenschaftlicher Veröffentlichungen.

Für die Messung unzähliger GC-Proben und weiterer Analytik danke ich Frau Heike Boltz-Fickers und Frau Bergstein, sowie für die ständige Bereitschaft ihre gute Laune zu teilen.

Mein ganz besonderer Dank gilt allen Institutsangehörigen, die zum ganz ausgezeichneten Arbeitsklima beigetragen haben.

Auszüge aus dieser Arbeit wurden bereits publiziert in:

A. Heidekum, M.A. Harmer und W.F. Hölderich

"Dimerization of α -methylstyrene over Nafion/Silica composite catalysts",
Catal. Lett., **47** (1997) 243-246.

A. Heidekum und W.F. Hölderich

"Verfahren zur Herstellung von acylierten, hydroxylsubstituierten aromatischen Verbindungen", DE 19 637 976, 19. März 1998.

A. Heidekum, M.A. Harmer und W.F. Hölderich

"Fries rearrangement over Nafion/Silica catalysts and zeolites: A comparison",
J. Catal. **176** (1998) 260-263.

A. Heidekum, M.A. Harmer und W.F. Hölderich

"Addition of Carboxylic Acids to Cyclic Olefins by Strong Acidic Ion-Exchange Resins", *J. Catal.* **181** (1999) 217-222.

A. Heidekum, M.A. Harmer und W.F. Hölderich

"Nafion/Silica Composite Material Reveals High Catalytic Potential in Acylation Reactions", *J. Catal.* **188** (1999) 230-232.

M.A. Harmer, Q. Sun, A.J. Vega, W.E. Farneth, A. Heidekum, W.F. Hölderich

„Nafion resin-silica nanocomposite solid acid catalysts. Microstructure-processing-property correlations“, *Green Chem.* **1** (2000) 7-14.

Für Sylvia und meine Familie

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	4
1.	Katalyse	4
2.	Ionenaustauscher	7
3.	Ionenaustauscherharze	8
3.1.	Anwendung von Ionenaustauscherharzen	11
3.2.	Katalyserelevante Eigenschaften der Ionenaustauscher	12
3.3.	Thermische und chemische Stabilität	13
3.4.	Katalytische Aktivität von Ionenaustauscherharzen	15
3.5.	Modifikationsmöglichkeiten von Ionenaustauscherharzen zur selektiven Katalyse	16
3.6.	Synthesen und Prozesse	17
3.6.1.	Funktionalisierung von Olefinen	17
3.6.2.	Hydrolysereaktionen und Kondensationen	19
4.	Nafion	21
5.	Nanokomposite Nafion/Silica Katalysatoren	26
6.	Säurestärke fester Säuren	28
C	Versuchsergebnisse und Diskussion	31
1.	Dimerisierung von α -Methylstyrol	31
1.1.	Einfluß der Reaktionstemperatur	32
1.2.	Einfluß der Katalysatorbelastung	34
1.3.	Einfluß der Konzentration	35
1.4.	Einfluß der Verweilzeit	37
1.5.	Standzeit des Katalysators	38
2.	Friedel-Crafts Acylierungsreaktionen	40
2.1.	Einleitung	40
2.2.	Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid	43
2.3.	Acylierung anderer aromatischer Verbindungen mit Essigsäureanhydrid	47
2.4.	Acylierung mit Essigsäurechlorid	49
2.5.	Acylierung mit weiteren Carbonsäurechloriden	50
2.6.	Die Fries Umlagerung	54
2.6.1.	Einleitung	54
2.6.2.	Fries Umlagerung von Phenylacetat	57
2.6.3.	Kontinuierliche Fries Umlagerung	64
2.6.4.	Direkte Acylierung von Phenol	67
3.	Additionsreaktionen von aliphatischen Carbonsäuren an cyclischen Olefinen	70
3.1.	Additionsreaktionen an monocyclische Verbindungen	70
3.1.1.	Einleitung	70
3.1.2.	Hydratisierung von Cyclohexen	73
3.1.3.	Addition von Essigsäure an Cycloocten und -dodecen	74
3.1.4.	Kontinuierliche Addition an Cycloocten	77

3.2.	Addition von Carbonsäuren an mehrcyclische Verbindungen	80
3.2.1.	Addition gesättigter Carbonsäuren an Dicyclopentadien	81
3.2.2.	Additionsreaktionen mit ungesättigten Carbonsäuren	84
3.2.3.	Additionsreaktionen von Acrylsäure an Norbonen und Norbonadien	88
3.2.4.	Additionsreaktionen ungesättigter Carbonsäuren an Terpene	89
4.	Umlagerung von 2-Phenylpropanal zu Phenylaceton	92
5.	Pinacol-Pinacolon Umlagerung	97
6.	Kondensation von Carbonsäuren	101
D	Zusammenfassung und Ausblick	103
E	Experimenteller Teil	107
1.	Verwendete Chemikalien	107
2.	Eingesetzte Katalysatoren	107
2.1.	Ionenaustauscherharze	107
2.2.	Zeolithische Materialien	108
3.	Gaschromatographie	109
4.	Katalyseexperimente	110
4.1.	Diskontinuierliche Batchversuche	110
4.2.	Kontinuierliche Dimerisierung von AMS	110
4.2.1.	Analytik	111
4.3.	Friedel-Crafts Acylierungen	112
4.3.1.	Analytik	112
4.4.	Fries-Umlagerungen	112
4.4.1.	Durchführung der kontinuierlichen Gasphasenexperimente	113
4.5.	Additionsreaktionen an cyclischen Olefinen	114
4.6.	Umlagerung von 2-Phenylpropanal	114
4.7.	Pinacol-Pinacolon Umlagerung	115
4.8.	Carbonsäurekondensationen	115
F	Literatur	116

A Einleitung und Aufgabenstellung

Gegen Ende des auslaufenden Jahrhunderts befindet sich auch die chemische Industrie in einem globalen Wertewandel. Traditionell wurden neue wissenschaftliche Erkenntnisse und technische Neuerungen lediglich dazu genutzt, neue chemische Technologien zu etablieren oder bestehende weiterhin zu optimieren. Die Problemlösung in der chemischen Industrie gestaltete sich ausschließlich produktorientiert. Somit zielten alle Bestrebungen auf eine aus ökonomischer Sicht optimale Produktausbeute ab. Erst mit dem Aufkommen der Umweltbewegung, insbesondere in den 60iger und 70iger Jahren im damaligen Westdeutschland, setzte auch in der chemischen Industrie ein Umdenkprozeß ein. Die chemische Industrie untersuchte nunmehr ihre Produkte auch auf ihre ökologische Toleranz. Das klassische Beispiel besteht in der Verabschiedung des sogenannten Detergentengesetzes aus dem Jahre 1967. Hiermit wurde kommerziellen Waschmittelherstellern auferlegt, zum größten Teil nur noch biologisch abbaubare Tenside herzustellen. In den folgenden Zeiträumen gelang der chemischen Industrie zahlreiche Fortschritte sogenannte umweltfreundlichere Produkte und auch umweltfreundlichere Verfahren zu entwickeln. Schließlich Mitte der 80iger Jahre beschloß die Weltkommission für Umwelt und Entwicklung unter dem Vorsitz der damaligen norwegischen Ministerpräsidentin Gro Harlem Brundtland, in dem später nach ihr benannten Bericht, ein neues Konzept zur generellen technischen und gesellschaftlichen Weiterentwicklung der Welt.[1] Der in dieser Kommission geschaffene Bericht der nachhaltigen Entwicklung (Sustainable Development) beinhaltet eine neue Konzeption aller zukünftigen technischen Weiter- und Neuentwicklungen. In Zukunft sollen neue Prozesse nicht nur dauerhaft umweltgerechte und langfristig tragfähige Lösungen beinhalten. Sie sollen auch in Anbetracht der stetig geringer werdenden Rohstoffe ressourcenschonend bzw. ressourcenneutral sein. Zusätzlich soll eine dauerhafte Sozialverträglichkeit neuer Technologien angestrebt sein. Dieses Konzept ist besonders aufsehenerregend, da es all diese Leitbilder in globaler Hinsicht fordert.[2] Zum ersten Mal wird erklärt, über nationale beziehungsweise oligonationale föderative Grenzen hinaus, gemeinsam nachhaltige Entwicklungen anzustreben. Denn was hilft es, wenn nur in einigen wenigen technisch hochentwickelten Industrienationen

Umwelt- und Ressourcenschutz in hoher Qualität betrieben wird, wenn der Rest der Welt dieses nicht leisten kann?

Der Erfolg dieses Konzepts spiegelt sich in seiner gesellschaftlich umfassenden Akzeptanz wider. So gibt auch der Verband der Chemischen Industrie (VCI) 1995 bekannt, in Zukunft sein Handeln und Denken am Leitbild des Sustainable Development auszurichten.[3]

Unter diesen Gesichtspunkten kann in chemischen Prozessen gerade die Katalyse einen entscheidenden Beitrag leisten, indem sie z.B. neue Ressourcen zu nutzen sucht.[4] Gelingt es in einem chemischen Prozeß einen Katalysator zu etablieren, welcher ressourcenschonende Ausgangsmaterialien hochselektiv, also ohne die Bildung von Nebenprodukten, in hochwertige Produkte umwandelt und zudem leicht abtrennbar und wiedereinsatzbar ist, dann hat das entscheidende Auswirkungen auf die Gesamtkonzeption eines Prozesses.[5] Aufwendige Aufarbeitungsschritte und Produktreinigungen, die häufig einen ganz entscheidenden Beitrag zur Wirtschaftlichkeit eines Prozesses beitragen, entfallen oder können zusammengefaßt werden. Zusätzlich werden auch die Kosten und für eine fachgerechte ökologische wenig belastende Entsorgung der Nebenprodukte und Zusatzprodukte gespart.

Tabelle 1: E-Faktor verschiedener Produktparten [6]

Industriesegment	Prozeßgröße [t]	kg Nebenprodukt/ kg Produkt
Petrochemie	10^6 - 10^8	<0,1
Massenchemikalien	10^4 - 10^6	<1-5
Feinchemikalien	10^2 - 10^4	5-50
Pharmazeutika	10 - 10^3	25-100+

Aus Tabelle 1 wird eindeutig, wie mit steigender Komplexität der chemischen Produkte der Anfall an Nebenprodukten gravierend zunimmt. Der sogenannte E-Faktor entspricht der Menge anfallender Nebenprodukte pro synthetisiertem Kilogramm Produkt.

Insbesondere sei hier das Augenmerk auf die Feinchemikalien und Pharmazeutika gelegt, da in diesem Bereichen in den nächsten Jahren ein stetiges Wachstum erwartet

wird. So wurden bereits 1992 weltweit mehr als 50 Millionen jato der Schmerzmittel Aspirin und Paracetamol hergestellt. Insgesamt machte 1994 der Markt der sogenannten otc-Medikamente (over-the-counter; rezeptfreie Medikamente) mehr als 15 Milliarden DM aus. Bis zum Jahre 2000 werden aufgrund des steigenden Bedarfs an Pharmazeutika ein Feinchemikalienmarkt von über 100 Milliarden DM erwartet.[7] Unter anderem wird die Nachfrage nach Feinchemikalien auch durch ein stetiges Wachstum der Geruchs- und Aromastoffindustrie gesteigert.[8]

Gerade in der Produktion von Feinchemikalien und in noch geringerem Maße bei den Pharmazeutika hat der Einsatz von Katalysatoren, insbesondere der heterogenen, erst in neuerer Zeit Einzug gehalten.[⁹] Obwohl Heterogenkatalysatoren in der Petrochemie und in der Produktion von Massenchemikalien schon seit geraumer Zeit erfolgreich eingesetzt werden, gibt es nunmehr überraschend eine ansehnliche Zahl angewandter Prozesse, in denen Heterogenkatalysatoren für den Einsatz von Zwischenprodukten und Feinchemikalien genutzt werden.[9, ¹⁰]

Dennoch ist der Einsatz von Heterogenkatalysatoren in der Fein- und Zwischenproduktchemie noch nicht soweit verbreitet wie bei der Herstellung von Bulkchemikalien. Dies liegt nicht zuletzt daran, daß das Gebiet der heterogenen Katalyse bis zum heutigen Zeitpunkt aufgrund der wissenschaftlichen Komplexität und der Überschneidung mehrerer klassischer Themengebiete, wie z.B. der physikalisch-organischen und der physikalisch-chemische Bereich sowie die Oberflächenphysik und Diffusion, in vielerlei Hinsicht noch erhebliche Wissenslücken aufweist. So nimmt es auch nicht Wunder, daß bis zum heutigen Zeitpunkt alle gefundenen Katalysatorsysteme auf empirischen Untersuchungen fußen.[11]

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von neu entwickelten Nafion/Silica nanokompositen Katalysatoren in verschiedenen säurekatalysierten chemischen Reaktionen. Bei den untersuchten Reaktionen, bzw. Reaktionsarten, handelt es sich um Reaktionen, welche in der industriellen Praxis von großer Bedeutung sind. Der Charakter der Untersuchungen ist exploratorisch und sondierend, um zügig zahlreiche anwendungsnahe Erkenntnisse zu erzielen. Alternativ zu den Nafion/Silica Katalysatoren wurden auch andere polymere Ionenaustauscherharze und Katalysatoren mit zeolithischer Struktur eingesetzt und vergleichend untersucht.

B Allgemeiner Teil

1. Katalyse

In der Gestaltung neuer nachhaltiger Prozesse spielen die katalytischen Syntheseschritte eine entscheidende Rolle. Beim Vergleich herkömmlicher stöchiometrischer Reaktionen zu modernen katalytischen fällt auf, daß man stets bestrebt ist, mehrere Reaktionsschritte zusammenzufassen und keinerlei Nebenprodukte entstehen zu lassen. Am Beispiel der synoptischen Darstellung der klassischen und der katalytischen Synthese von Ibuprofen, eines Entzündungshemmers mit einer Jahreskapazität von ca. 8000 Tonnen, wird deutlich, daß die neue von der Hoechst-Celanese entwickelte Synthese in weitaus weniger Reaktionsschritten zum Ziel kommt (Abbildung 1).[12] Trotzdem wird noch der erste Reaktionsschritt, die Acylierung von Isobutylbenzol, in beiden Reaktionsgleichungen mit stöchiometrischen Mengen AlCl_3 bzw. HF durchgeführt. Idealerweise sollte hier ein Katalysator verwendet werden, welcher nur in geringsten Mengen zugesetzt werden muß und wieder einsetzbar ist. Im Falle der Ibuprofensynthese besteht aber auch die Möglichkeit katalytische Syntheseschritte mit darauf folgenden photochemischen Syntheseschritten zu kombinieren.[13] Es gibt mittlerweile zahlreiche neue Erkenntnisse, um mit Hilfe von katalytischen Syntheseschritten die Synthese von Feinchemikalien und Pharmazeutika zu optimieren.[9, 14]

Während in petrochemischen Prozessen und bei der Produktion von Massenchemikalien der Einsatz von Heterogenkatalysatoren fast vollständig überwiegt,[15] werden bei der Produktion von Feinchemikalien und Pharmazeutika überwiegend Homogenkatalysatoren eingesetzt.

In den letzten 10-15 Jahren haben jedoch Heterogenkatalysatoren in diese Bereiche Einzug gehalten. Insbesondere Katalysatoren mit zeolithischer Struktur zeigen in zahlreichen Reaktionen erfolgversprechende Eigenschaften.[9, 16] Reaktionen, die mit Hilfe fester Säuren als Katalysatoren durchgeführt werden können, sind besonders intensiv studiert worden.[10, 17]

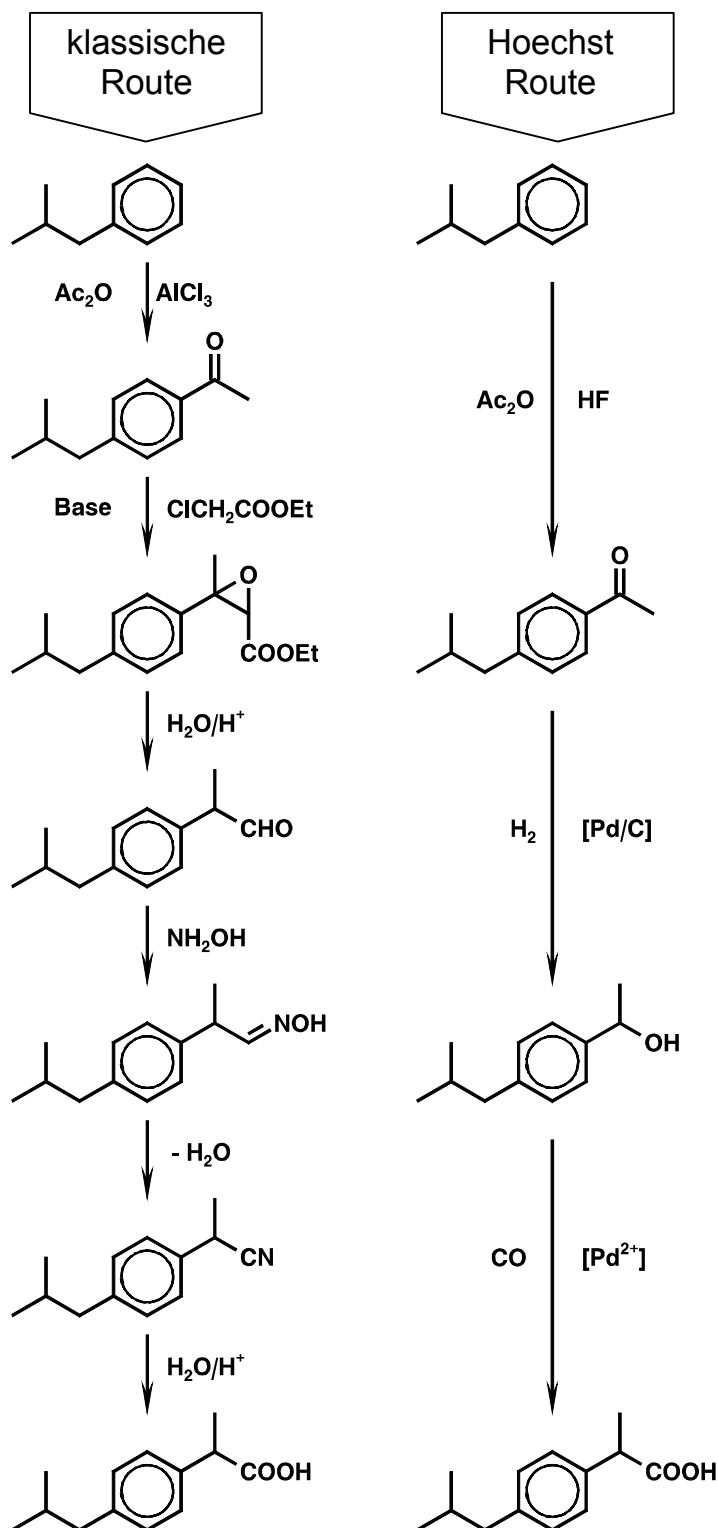


Abbildung 1: Klassisches und katalytisches Verfahren zur Synthese von Ibuprofen

Daher ist die Bandbreite in diesem Feld besonders groß; gut untersucht sind säurekatalysierte Substitutionsreaktionen an aliphatischen wie auch aromatischen C-Atomen,[18] Additionen und Eliminierungen,[19] Umlagerungen,[²⁰, 21] Konden-

sationen [22] und Chlorierungen.[23] Besonders hervorzuheben sind hier der Nitto-Prozeß und die Aminierung von i-Buten. Beim Nitto-Prozeß gelingt die sehr selektive Kondensation von Methanol und Ammoniak zum Mono- und Dimethylamin, durch die formselektiven Eigenschaften des zeolithischen Katalysators entsteht in diesem Verfahren weniger als 5% des unerwünschten Trimethylamins.[24] Ebenso ist die Aminierung von i-Buten zum t-Butylamin ein von der BASF entwickelter Großprozeß, in dem es gelingt das Produkt mit über 99%iger Selektivität und außergewöhnlichen Standzeiten des zeolithischen Katalysators zu produzieren. [25]

Doch ist das Gebiet der heterogenen Katalyse bei weitem nicht allein auf die Säurekatalyse beschränkt. In gleichem Maße aufsehenerregend sind die Erfolge in der Oxidations- und Reduktionskatalyse mit festen Materialien, sowie der Einsatz von festen Basen und Superbasen.[9, 10, 26, 27] Durch neuartige Screening- und Synthesemethoden, welche auf das Prinzip der kombinatorischen Chemie aufbauen und automatisiert sind, werden für die Zukunft neue vielversprechende Katalysatormaterialien in Aussicht gestellt.[28] Jedoch weist die automatisierte Katalysatorsynthese auch Lücken auf und ist nicht ganz unumstritten.[29] Die beste Basis für einen fortschreitenden Katalysatoreinsatz besteht immer wieder in der Erarbeitung eines tieferen Verständnisses der heterogenen Katalyse, allein dadurch entstehen zahlreiche neue Entwicklungsansätze.[30]

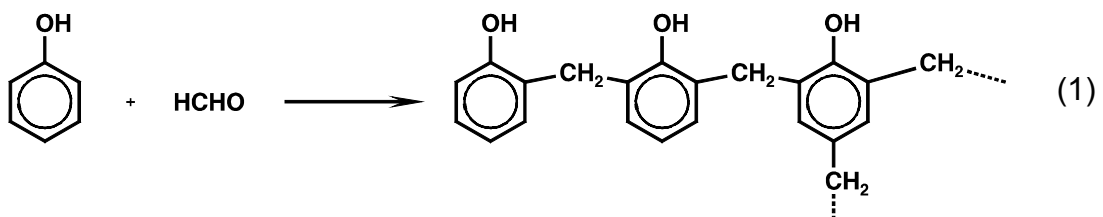
In heterogen katalysierten Reaktionen liegt der Katalysator im Vergleich zu homogen katalysierten nicht in dergleichen Phase wie das Reaktionsmedium vor. Dadurch ergeben sich auch technischer Sicht eine Reihe von Vorteilen. Die vereinfachte Abtrennbarkeit spart nicht nur einen zusätzlichen Verfahrensaufwand, sondern gewährt generell eine potentiell höhere Reinheit des Reaktionsprodukts bezüglich der Katalysatorrückstände. Da auch toxikologische Bedenken in chemischen Prozessen immer weiter in den Vordergrund drängen, bieten feste Säuren aufgrund ihrer ungiftigen und nicht korrosiven Eigenschaften zusätzliche Vorteile und alternative Einsatzgebiete.[31]

2. Ionenaustauscher

Das Phänomen des Ionenaustausches besteht in dem reversiblen Austausch von Ionen aus einer Lösung mit Ionen eines festen Trägermaterials. Dies geschieht ohne direkt beobachtbare bleibende Veränderung des Trägermaterials. Jedes Material, welches eine Ionenspezies aufnimmt und gleichzeitig eine chemisch äquivalente Anzahl an Ionen in die Lösung abgibt, kann als Ionenaustauscher bezeichnet werden.[32] Darunter fallen Stoffe wie Zellulose, Dextran, Agarosederivate, Tone, Mineralien, Zeolithe, siliciumfreie anorganische Ionenaustauscher, behandelte Aktivkohle und nicht zuletzt Ionenaustauscherharze.[33]

Geschichtlich gesehen ist die Methode des Ionenaustausches schon sehr lange bekannt. Die Bibel, Aristoteles (384-322 v.Chr.) und Sir Francis Bacon (1561-1626) beschreiben verschiedene Möglichkeiten zur Gewinnung von Trinkwasser. In der Regel wurde dazu stark salzhaltiges Wasser durch mehrfaches Filtrieren durch Tone oder Erden genießbar gemacht.

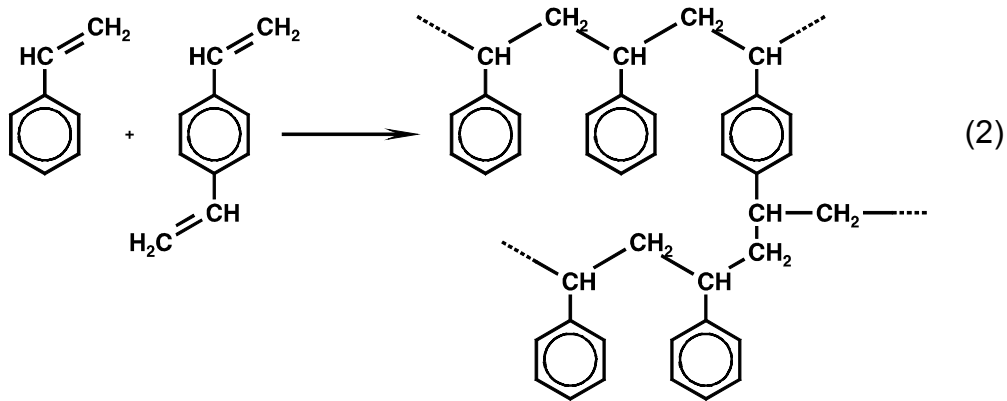
Aber erst im Jahre 1850 wurde der Begriff des Ionenaustausches von Thompson und Way in wissenschaftlicher Art beschrieben.[32] Seitdem beschäftigte man sich insbesondere mit Ionenaustauscher auf mineralischer Basis. Im Jahre 1935 wurden dann die ersten wirklich synthetischen Ionenaustauscherharze beschrieben.[32] Diese waren Kondensate aus polyhydroxylierten Phenolen, später aus Phenolsulfonsäuren bzw. aromatischen Diaminen, und Formaldehyd (Reaktionsgleichung 1).



Ein Durchbruch gelang hier D'Alelio mit der ersten erfolgreichen Sulfonierung von quervernetzten Styrolpolymerisaten.[32] Gerade diese Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol eigneten sich hervorragend als Trägermatrix für verschiedenste funktionalisierte Ionenaustauschergruppen und trugen somit zum anschließenden Erfolg der Ionenaustauscherharze bei.(siehe Kapitel 3)

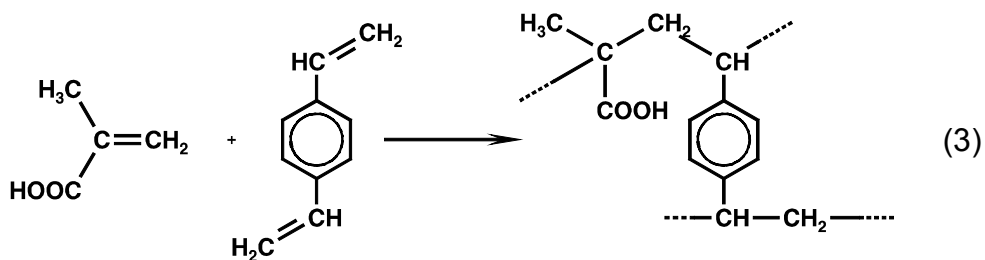
3. Ionenaustauscherharze

Zum Verständnis und zur Beschreibung von Ionenaustauscherharzen benötigt man drei Faktoren: Das Ausgangsmaterial, welches das Rückgrat bildet, die vernetzenden Brückenelemente und die Art und Anzahl der ionogenen Gruppen auf dem Material.



Das meist benutzte Ausgangsmaterial ist das Styrol, welches in der Regel mit Divinylbenzol vernetzt wird (Reaktionsgleichung 2). Dieses Material dient als Ausgangsprodukt sowohl für stark saure Kationenaustauscherharze, indem nachfolgend mit konzentrierter Schwefelsäure, Oleum oder Chlorsulfonsäure sulfoniert wird, als auch für stark basische Anionenaustauscherharze, indem nach einer Chlormethylierung mit tertiären Aminen umgesetzt wird.

Für schwach saure Kationenaustauscher geht man von einem Copolymer aus Methacrylsäure und Divinylbenzol aus (siehe Reaktionsgleichung 3). In diesem Fall liegt die Funktionalisierung schon bei der Polymerisation vor.



Neben der chemischen Zusammensetzung spielen auch die makroskopischen Eigenschaften der Harze eine große Rolle bezüglich ihrer Anwendbarkeit.

Man unterscheidet generell zwischen drei makroskopischen Eigenschaften der Harze (Abbildung 2):

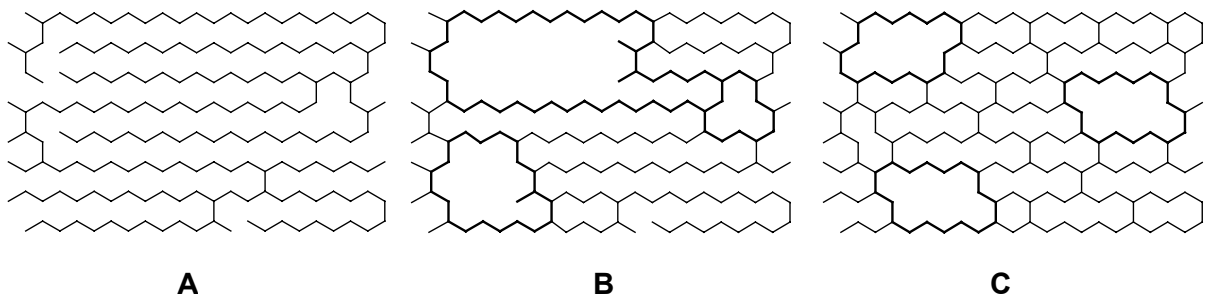


Abbildung 2: vereinfachte Darstellung eines gelartigen **A**, eines makroporösen **B** und eines isoporösen Ionenaustauschers **C**

a) Gelartiges Harz

Ein gelartiges Harz bezeichnet ein elastisches Polymer, welches keinerlei Poren besitzt. Im getrockneten Zustand ist seine äußere Oberfläche sehr gering. In geeigneten Lösungsmitteln vermag es aber bis zu einem mehrfachen seiner ursprünglichen Größe aufzuquellen. Nachdem es einmal aufgequollen ist, ist auch die Oberfläche auf ein Vielfaches vergrößert. Erst durch das Quellen entstehen dann Hohlräume in denen große Moleküle hineindiffundieren können. Der Grad des Quellens hängt jedoch stark von der Natur des Lösungsmittels ab. Durch eine größere Zugabe von Comonomeren mit vernetzender Wirkung kann die Eigenschaft des resultierenden Gels tiefgreifend beeinflusst werden. So verringert sich mit steigendem Anteil an Vernetzern zum einen die Elastizität des Material zum anderen vermag es in Lösung weniger stark aufzuquellen. Jedoch wird mit steigendem Gehalt an Vernetzern das Material mechanischen Belastungen gegenüber weitaus resistenter.

b) Makroporöses (makroreticulares) Harz

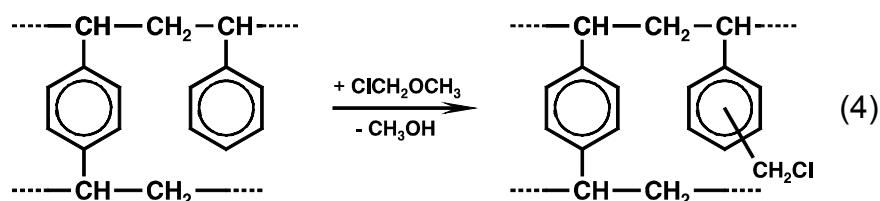
Wird die Polymerisation in Gegenwart eines Lösungsmittel durchgeführt, so erhält man eine poröse Matrixstruktur. Dieses makroporöse oder makroreticulare Harz besitzt eine sehr große innere Oberfläche und läßt sich leicht und vollständig sulfonieren. Es besitzt eine einheitliche äußere Form und ist im Gegensatz zum gelartigen Harz lichtundurchlässig. Ein Porendurchmesser von einigen hundert Nanometern sowie eine Oberfläche von bis zu $100 \text{ m}^2/\text{g}$ kann realisiert werden. Daher

können auch größere Moleküle in das Innere des Materials gelangen. Um ein Kollabieren der Struktur zu vermeiden, wird ein größerer Anteil an vernetzenden Comonomeren benötigt.

Diese Materialien quellen aufgrund ihrer starrereren Struktur weitaus weniger in polaren Lösungsmitteln als der gelartige Typ, ebenso ist die Volumenkontraktion während des Trocknens erheblich geringer. Aufgrund der größeren mechanischen sowie auch chemischen Resistenz bestehen diese Materialien gerade als Katalysatoren, obwohl durch die Struktur die Austauschkapazität um einiges geringer als in Gelen ist.

c) Isoporöses Harz

Während das makroreticulare Material eine heterogene Porenverteilung besitzt, wird beim isoporösen Harz ein einheitlicherer Porendurchmesser angestrebt. Dies erreicht man, indem ein temporär vernetztes Harz mittels Chlormethyl-methylether (bzw. mit Bis(chlormethyl)ether) an den aromatischen Gruppen chlormethyliert wird (Reaktionsgleichung 4). Während der Chlormethylierung werden die vernetzenden temporären Comonomere zersetzt und neue vernetzende Methylengruppen werden gebildet. Diese Neubildung der Methylengruppen verläuft langsam mit konstanter Geschwindigkeit und kann zudem noch beeinflusst werden, so daß eine gleichmäßige Porenverteilung erhalten wird. Diese Material wird insbesondere als Anionenaustauscher benutzt. Es beeindruckt durch eine höhere Kapazität und einfachere Regenerierbarkeit.



3.1. Anwendung von Ionenaustauscherharzen

Die Anwendungsbreite polymerer Ionenaustauscher ist zweifellos beeindruckend. Der älteste bekannte Einsatz von Ionenaustauschern ist auch heute immer noch die bedeutendste Anwendung. Die Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern dient zahlreichen Zwecken. Am häufigsten werden Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung genutzt, aber auch zur Entfernung von verschiedenen anderen Salzen wie Eisen- und Mangansalze. Genauso benutzt man üblicherweise Ionenaustauscher zur vollständigen Deionisierung von Wasser.

Bei der Brauchwasserreinigung eignet sie sich zur selektiven Entfernung verschiedenster Metallionen. Aber genauso kann diese Technik verwendet werden um seltenere Metalle anzureichern, wie z.B. Kupfer, Silber, Gold und Uran.[34]

Auch sind bei der Zuckerraffinierung Ionenaustauscher zu Enthärtung, Entfärbung sowie Deionisation nicht mehr wegzudenken. Die chromatographischen Prozessen gehören zu den größten industriellen Chromatographieprozessen überhaupt.[35]

In der pharmazeutischen Industrie dienen Ionenaustauscher zur Sterilisierung, da auch Infektionskeime getrennt werden können, wie zur Rückgewinnung von Aminosäuren aus Fermentationsmixturen.[34]

In der chemischen Industrie werden Ionenaustauscher zur Reinigung von Lösungsmitteln eingesetzt, sowie als feste Säuren oder Basen zur Neutralisation organischer Lösungen. In der Analytik dienen Ionenaustauscherharze als feste Phase in der Ionenchromatographie, bei der bis in den ppb Bereich ionische Spezies nachgewiesen werden können.[34]

Für die sogenannte Festphasensynthese werden häufig Harze auf der Basis Polystyrolbasis eingesetzt.[36] Gerade in der Biochemie gewinnt die Festphasensynthese von Polypeptiden, Oligonucleotiden und Oligosacchariden nicht zuletzt durch den vermehrten Einsatz von Syntheserobotern, eine geradezu außerordentliche Bedeutung.[37]

Im folgenden Kapitel wird die Verwendung von Ionenaustauscherharzen als Heterogenkatalysatoren detailliert beschrieben.

3.2. Katalyserelevante Eigenschaften der Ionenaustauscher

Obgleich die Synthese von Ionenaustauscherharzen bereits im Jahre 1935 veröffentlicht wurde, dauerte es aufgrund des zweiten Weltkrieges bis zu dem Jahre 1952 bis die erste Patentliteratur für den Einsatz als Katalysatoren preisgegeben wurde, weil sich insbesondere die I.G. Farbenindustrie in Wolfen und Ludwigshafen mit der systematischen Erforschung der Ionenaustauscher als Katalysatoren beschäftigt hat.[38] Seitdem wurden weltweit eine ganze Reihe von Reaktionen untersucht, welche potentiell mittels Ionenaustauscher katalysiert werden können. Der Einsatz von Ionenaustauschern als Katalysatoren ist aufgrund einiger Charakteristika der Materialien nicht unbegrenzt. Denn obwohl die ursprünglichen Phenol-Formaldehydharze durch Copolymerisate aus Styrol-Divinylbenzol oder Acrylate und Methacrylate ersetzt wurden, die aufgrund ihrer chemischen sowie physikalischen Eigenschaften dem ursprünglichen Material weitaus überlegen sind, bleibt das Rückgrat des Ionenaustauscher nicht absolut starr, sondern dynamisch. Wie bereits erwähnt können diese Harze in einigen Lösungsmitteln, insbesondere polareren, quellen. Dies verringert jedoch die mechanische Beständigkeit der Materialien. Um dem entgegenzuwirken können Harze mit einem größerem Anteil an vernetzenden Comonomeren hergestellt werden. Ein größerer Vernetzungsgrad verringert jedoch die Anzahl der Sulfonierungs-möglichkeiten, d.h. die Ionenaustauschkapazität des Materials und damit seine katalytische Aktivität (Abbildung 3).

In wenig polaren Lösungsmitteln jedoch kann ein gelartiges Harz sich nur wenig ausdehnen. Das führt dazu, daß nicht alle sondern nur ein geringer Bruchteil der aktiven Zentren zugänglich ist. Dies kann allerdings bei einem starrerem macroporösen Harz nicht passieren. So kann also diesbezüglich je nach Art der zu katalysierenden Reaktion und nach Art des Lösungsmittels das idealste Harz eingesetzt werden.

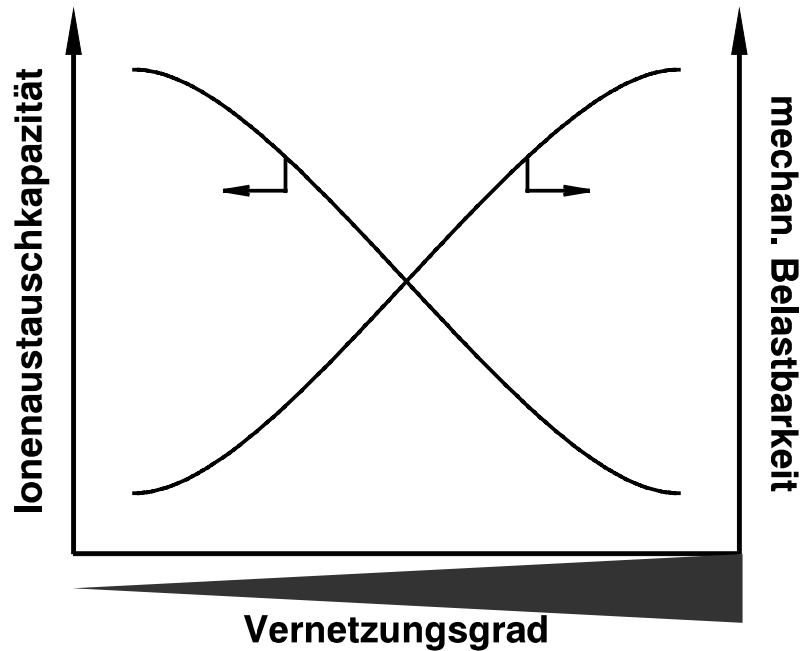
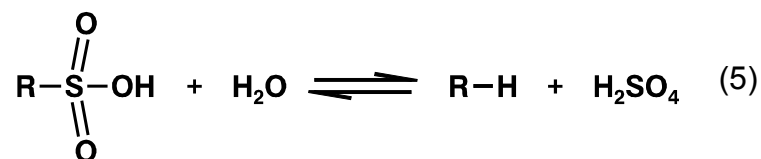


Abbildung 3: physikalische Eigenschaften der Ionenaustauscher in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads

3.3. Thermische und chemische Stabilität

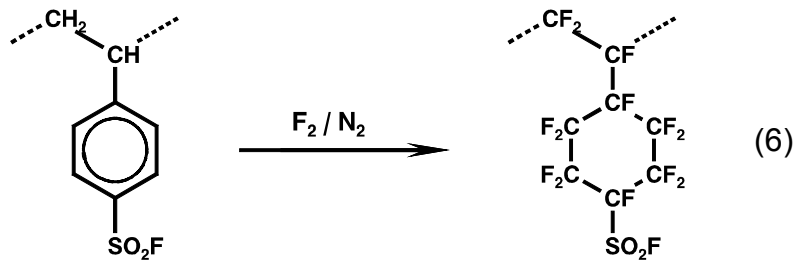
Stark basische Ionenaustauscher mit tertiären Aminogruppierungen sind nur bis zu einer Betriebstemperatur von 60°C stabil, danach wird in einer Hofmann Eliminierung das Amin abgespalten. Weniger stark basische Materialien mit primären oder sekundären Aminogruppen weisen erst bei 90°C einen Abfall der katalytischen Aktivität auf.

Saure Ionenaustauscher auf Sulfonsäurebasis mit einem Polystyrolrückgrat sind bis zu einer Temperatur von 120°C stabil. Bei höherer Temperatur wird im wässrigen Medium Schwefelsäure abgespalten. In einem unpolaren Medium oder in der Gasphase wird Schwefeldi- und trioxid abgespalten. Die säurekatalysierte Desulfonierung ist eine autokatalytische Gleichgewichtsreaktion, daher steigt die Abspaltungsrate mit der Betriebszeit (Gleichung 5).



Außerdem wird mit fallendem Sulfonierungsgrad die Oberfläche hydrophober, wodurch die zu katalysierende Reaktion zusätzlich gehemmt werden kann.

Die Hydrolysestabilität kann erhöht werden bzw. die Desulfonierungsrate kann verringert werden, indem elektronenziehende Substituenten, wie NO_2 , CN , Hal in die aromatischen Systeme eingebracht werden. Besonders bewährt hat sich die vollständige Fluorierung des Material, gemäß Reaktionsgleichung 6.



Die Fluorierung bewirkt nicht nur eine größere thermische und chemische Stabilität, auch die Säurestärke steigt aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der benachbarten CF_2 -Gruppen ganz erheblich. Jedoch ist die Fluorierung nicht ganz unproblematisch, da sie eine erhebliche Desulfonierung und teilweise Depolymerisierung bewirkt. Das Material wird zum Teil zerstört. Bisher es ist daher auch nur im Labormaßstab gelungen, dieses Material herzustellen.

Die chemische Stabilität von polymeren Ionenaustauschern hängt maßgeblich mit der Wahl des Ausgangsmonomer zusammen. Polymere auf der Basis von Styrol können mit Oxidationsmitteln wie z.B. O_2 , HNO_3 und zum Teil auch H_2O_2 am tertiären Kohlenstoff oxidiert und gespalten werden. Hieraus folgt, daß die Einsatzbreite von polymeren Ionenaustauschern auf Polystyrolbasis als Katalysator durchaus eingeschränkt ist. Oxidationsreaktionen, zumindest mit Sauerstoff als Oxidationsmittel und Nitrierungen können nicht durchgeführt werden. Reaktionen in stark saurem Milieu oder Reaktionen, in denen starke Säuren frei werden, katalysieren die Desulfonierung und bei Acylierungen und Alkylierungen muß darauf geachtet werden, daß das Katalysatormaterial nicht irreversibel mitreagiert. Diese Nachteile können jedoch mittels Perfluorierung zum Teil erheblich reduziert werden.

3.4. Katalytische Aktivität von Ionenaustauscherharzen

Wie bereits erwähnt treten bei heterogen katalysierten im Unterschied zu homogen katalysierten Prozessen zusätzlichen Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsschritte auf. Es muß stets berücksichtigt werden, daß die Konzentration des Ausgangsmaterials im Ionenaustauscher unterschiedlich zu der in Lösung sein kann. Die Verteilungskonstante ist stark vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig, aber auch ganz wesentlich von der Struktur des Katalysatormaterials.

So entscheidet nicht nur die Porengröße, die Oberfläche und die Säurestärke der aktiven Zentren die katalytische Aktivität, sondern auch die molekulare Umgebung in der Nähe der aktiven Zentren. Zusammengefaßt spricht man von der Zugänglichkeit der aktiven Zentren des Ionenaustauscherharzes. Die Aktivität eines Harzes als Katalysator läßt sich also nicht allein mit einer maximalen Oberflächen- und Porenvergrößerung bei gleichzeitiger Erhöhung der Ionenaustauschkapazität steigern. Die substrat- und lösungsmittelspezifische Zugänglichkeit muß stets einbezogen werden. Die Natur des Lösungsmittel beeinflusst zusätzlich zu dem Verteilungskoeffizienten sowohl die Morphologie der Materials als auch die Säurestärke der Sulfonsäuregruppen. Es findet eine Wechselwirkung statt, die das Katalysatormaterial effektiv beeinflusst. Zudem bestimmt die Größe, Polarität und Geometrie des Substrats zusätzlich seine Eigendiffusion im Harz.

Ferner ist ein Ionenaustauscherharz auf molekularer Ebene nicht homogen aufgebaut. Die durchschnittliche Porengröße stellt sich in einer Art Gauss'sche Verteilung dar. Dies bewirkt, daß die Poren in Abhängigkeit ihrer Größe verschieden stark sulfoniert sein können so daß die Anzahl und der Abstand der Sulfonsäuregruppen zueinander unterschiedlich sein kann. Setzt man zudem ein Harz als Trägermaterial für homogen Metallkomplexe ein, so vervielfachen sich die Anzahl der für eine erfolgreiche Katalyse nötigen Parameter.[39]

So bleibt hier festzustellen, daß in einem realen System eine ganze Reihe Parameter die katalytische Aktivität eines Ionenaustauscherharzes beeinflussen kann.

3.5. Modifikationsmöglichkeiten von Ionenaustauscherharzen zur selektiven Katalyse

Die katalytische Aktivität eines Ionenaustauscherharzes hängt natürlich in erster Linie von der Natur des chemischen Rückgrats und der funktionellen Gruppierung ab. Jedoch existieren auch noch weitere zusätzliche Möglichkeiten zur Modifizierung von Harzen. Man kann den Grad der Sulfonierung beeinflussen, indem nach einer ersten vollständigen Sulfonierung in einem Desulfonierungsschritt ein Teil der Sulfonsäuregruppe wieder abgespalten werden. Dies führt schließlich zu einem hydrophoberen Material, so daß hydrophobere Substanzen, z.B. länger-kettige Olefine, besser adsorbiert werden können. Eine noch speziellere Modifizierung auf ein Substratmolekül gelingt durch die porengrößenspezifische Modifikation der funktionellen Gruppen.[40] Dies ist an folgendem Beispiel dargestellt (Abbildung 4).

Durch zwei aufeinander folgende Modifizierungen der funktionellen Gruppen mit zuerst einem sehr großen hochmolekularen Reagenz **S**, welches aufgrund seiner Ausdehnung nicht alle funktionellen Gruppen erreichen kann, und schließlich mit einem kleinen niedermolekularen Reagenz **R**, welches die übrigen Gruppen in eine nun andere Funktion konvertiert, gelingt es ein bifunktionelles Harz herzustellen. Durch eine geeignete Wahl insbesondere des hochmolekularen Reagenz lassen sich auf den jeweilig chemischen Anspruch maßgeschneiderte Harze herstellen. Diese Harze werden schon erfolgreich in der Chromatographie verwendet.[41] Doch steht auch einem Einsatz als Katalysator nichts im Wege. So besteht nunmehr die Möglichkeit den so häufig für die Katalyse entscheidenden Abstand zweier

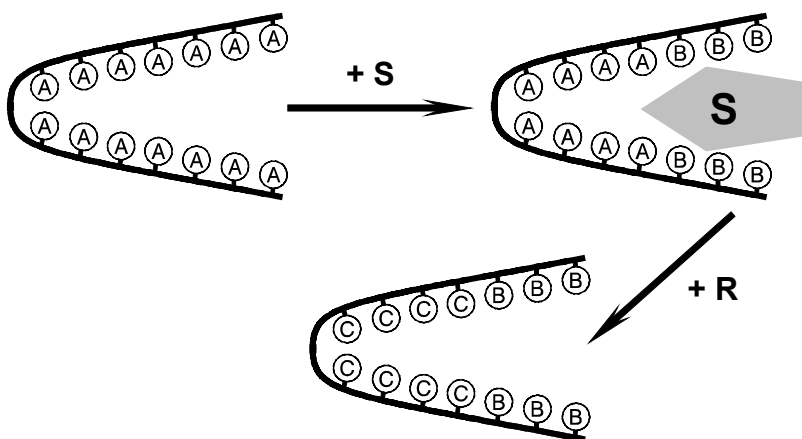


Abbildung 4: Selektive Modifikation von Ionenaustauscherharzen

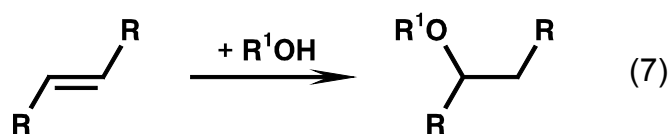
verschieden aktiver Zentren auf der Oberfläche eines bifunktionellen Katalysators in einer gewissen Bandbreite einzustellen.

Dieses Modifikationsverfahren hat jedoch seine Grenzen. Eine Möglichkeit ein noch selektiveres Harz für chromatographische Zwecke zu schaffen, besteht in der sogenannten molekularen Prägung (molecular imprinting) eines Polymers.[42] Durch die Zugabe des zu chromatisierenden Stoffes, bzw. ein in der räumlichen Struktur analoges Substrat, während des Polymerisationsprozesses in der Synthese des Harzes, entstehen Hohlräume, die durch das Substrat geprägt werden. Dies führt dann zu einer längeren Verweilzeit des Substrats im Chromatographieprozeß. Bei noch geschickterer Anwendung kann nicht nur allein die Geometrie des Substrats in das Harz geprägt werden, sondern auch ein elektronisches Pendant.[43]

3.6. Synthesen und Prozesse

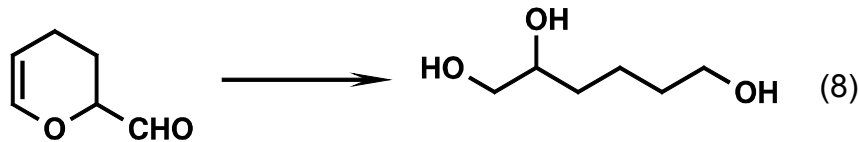
3.6.1. Funktionalisierung von Olefinen

Unter den bedeutendsten industriell ausgeführten heterogen katalysierten Prozessen mittels sauren Ionenaustauschern, zählen alle Arten zur Addition verschiedenster Nukleophile an Kohlenstoff-Kohlenstoff ungesättigten Verbindungen (Gleichung 7).[44]



Mit Wasser ($\text{R}^1=\text{H}$) als Nukleophil erhält man Alkohole. In dieser Weise werden Isopropanol aus Propen, sekundäres Butanol aus Buten und tertiäres Butanol aus Isobuten dargestellt. Ethen läßt sich auf diese Weise nicht hydratisieren, da der erforderliche Prozeßtemperaturbereich den Stabilitätsbereich der bisher eingesetzten Ionenaustauscherharze bei weitem übersteigt.

Es werden jedoch auch kompliziertere Olefine hydratisiert. So produziert die Shell Triole aus einem Pseudoester, welcher säurekatalysiert aus einer α , β ungesättigten Dialdehydverbindung entstammt (Gleichung 8).[44]



Die Hoechst beschreibt die Hydratisierung von 2-Cyclohexenon zu 3-Hydroxycyclohexanon bei Temperaturen zwischen 45 und 60°C.[45]

Es lassen sich aber auch verschiedene Doppelbindungen in einem Molekül selektiv hydratisieren. International Flavor and Fragrances beschreibt die selektive Hydratisierung der Doppelbindung in der Seitenkette von Myrcenaldehyden (Gleichung 9).[46]



Setzt man statt Wasser Alkohole als Nukleophil ein, so erhält man etherische Verbindungen. Der verbreitetste Prozeß in dieser Reaktionsart bildet die Produktion von dem Antiklopfmittel Methyl-*tertiär*-butylether aus Isobuten und Methanol. Es wird geschätzt, daß bis zum Jahre 2000 mehr als 20 Millionen jato MTBE hergestellt werden. Damit wäre MTBE nach Ethylen das mengenmäßig wichtigste organische Chemieprodukt.[47] Dieser Prozeß ist aber nicht auf Isobuten beschränkt. Neben anderen höheren Olefinen wird ganz besonders *tert*-2-Methyl-2-buten in steigendem Maße eingesetzt, man erhält dann mit dem *tert*-Amylmethylether (TAME) ein weiteres Antiklopfmittel zur Benzinveredlung. Da mittlerweile jedoch festgestellt wurde, daß durch einen erhöhten MTBE-Anteil im Benzin Umweltgifte, wie z.B. Formaldehyd, verstärkt im Abgas vorhanden sind, ist mit einem stärkeren Kapazitätsausbau nicht zu rechnen.[48]

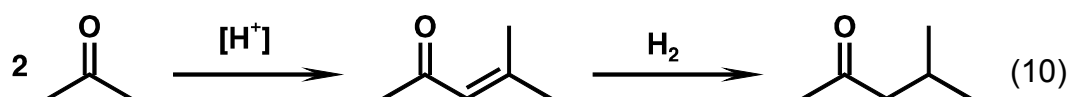
Neben Wasser und Alkoholen werden auch Carbonsäuren als Nukleophile eingesetzt. So addieren Essigsäure und Propionsäure mit Butadien, Buten und Isopren glatt zu wertvollen Carbonsäureestern, welche als Lösungsmittel eingesetzt werden können.[49]

3.6.2. Hydrolysereaktionen und Umesterungen

Die erste bedeutende Anwendung als Katalysator fanden die Ionenaustauscherharze in der Hydrolyse von Rohrzucker. Nicht nur, daß der Rohrzucker schnell und vollständig durch das Harz invertiert wird, sondern die simultane Trennung der Dextrose von der Fructose durch geeignete Ionenaustauscherharze ist das herausragende an diesem Prozeß. Des weiteren kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen eine Dehydratisierung der Fructose zum Hydroxymethylfurfural weitgehend verhindert werden.[38]

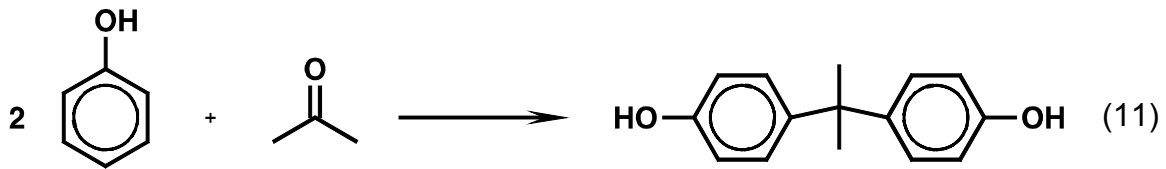
Ein weiteres großes Einsatzfeld der sauren Harze liegt in der Hydrolyse und Umesterung von Carbonsäureestern. So werden sowohl gesättigte und ungesättigte aliphatische Carbonsäuren als auch aromatische Carbonsäuren in azeotropen Veresterungen glatt in die Produkte überführt.[38]

Auch Kondensationsreaktionen anderer Art, wie z.B. Aldolreaktionen, werden sehr gut katalysiert. Industriell von größerer Bedeutung ist in diesem Fall die Synthese von Methylisobutylketon (Gleichung 10).



Formal erfolgt zuerst eine Aldolkondensation zweier Acetonmoleküle mit einer sich anschließenden selektiven Hydrierung der Doppelbindung. Jedoch wird dieser Prozeß durch den Einsatz eines Palladiummetall dotierten, also bifunktionellem, Harz auf einen einzelnen Reaktionsschritt reduziert.[50]

Als letztes seien hier schließlich Alkylierungsreaktionen erwähnt. Insbesondere die von stark sauren Ionenaustauschern katalysierte Alkylierung von phenolischen Verbindungen hat sich in industriellen Prozessen bewährt. Die Kondensation von Phenol mit Aceton liefert über Ionenaustauschern, die mit Mercaptoaminen teilweise neutralisiert wurden, Bisphenol A (Gleichung 11). Die teilweise Neutralisation bewirkt sowohl eine Erhöhung der Reaktionsrate und es unterdrückt zugleich die unerwünschte Isomerisierung des Produkts.[51]



Für eine Alkylierung von wenig aktivierten aromatischen Verbindungen mit Olefinen als Alkylierungsmittel reicht die Säurestärke der konventionellen Ionenaustauscher allerdings nicht aus. Erst eine Fluorierung des Materials (Kap. **B** 3.3.) bewirkt ein hinreichende Aktivitätssteigerung des Katalysators. Jedoch insbesondere in dieser Reaktion haben sich alternative heterogene Katalysatoren, nämlich solche mit zeolithischer Struktur, ganz ausgezeichnet bewährt.[24]

4. Nafion

Nafion ist die Produktbezeichnung der Firma DuPont für perfluorierte polymere Ionenaustauscherharze.[52] Sie werden im wesentlichen durch eine Copolymerisation von perfluorierten, endständig ungesättigten und Sulfonylfluorid funktionalisierten Ethoxylaten mit Perfluorethen gebildet. Obwohl perfluorierte Polymere und deren besonderen Eigenschaften schon länger bekannt waren, brauchte es längere Zeit um diese so zu modifizieren, daß sie auch technischen Ansprüchen genügen.[53] Je nach Maß der späteren industriellen Anforderung gelingt es durch bestimmte Stöchiometrien der Reaktionspartner Harze zu entwickeln, welche sich in den verschiedenen Materialeigenschaften, wie Dichte, Kristallinität, Torsionsmodul, thermische Stabilität, usw. unterscheiden. Das in dieser Arbeit zugrunde liegende Material ist Nafion NR 50 und besitzt eine durchschnittliche molare Masse von 1200 g/mol und ein Perfluorvinylether zu Perfluorethenverhältnis von 1:7.

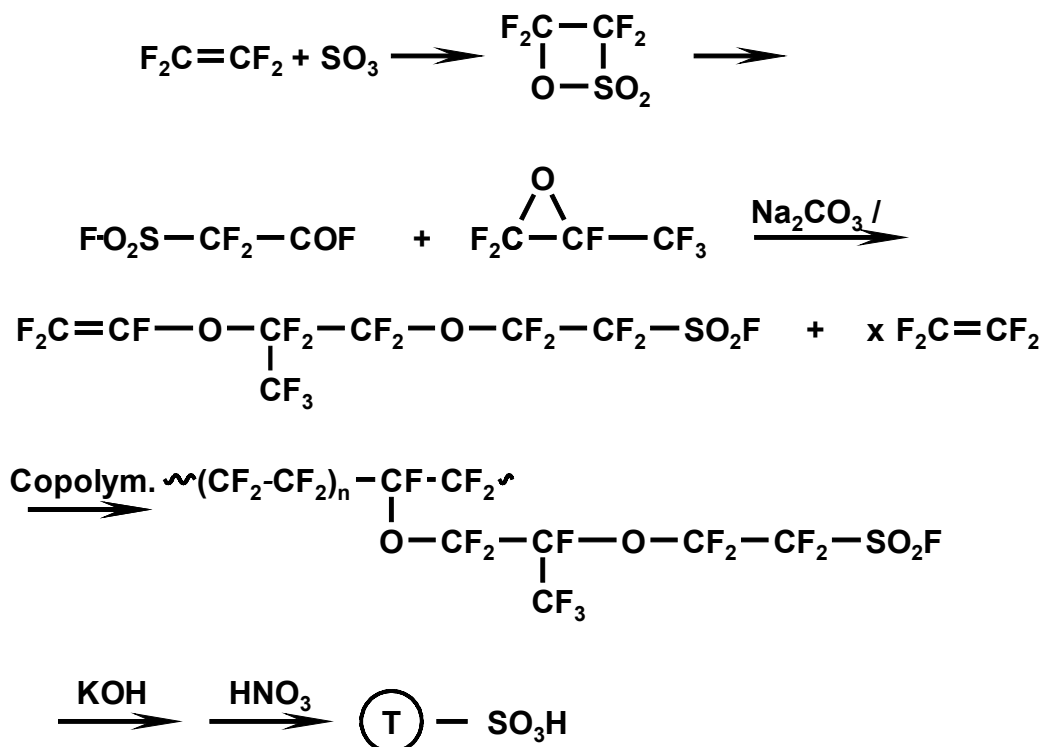


Abbildung 5: Synthese von Nafion, Hydrolyse mit KOH und Reinigung und Acidifizierung mit HNO₃

Die Sulfonylfluoridgruppen des Materials werden nach der Synthese im basischen hydrolysiert und anschließend mit Salpetersäure gereinigt sowie in die Säureform überführt.

Im Gegensatz zu den Harzen auf Styrol/Divinylbenzolbasis kann hier nicht erst ein Polymer synthetisiert werden, welches man anschließend mit SO_3 sulfonisiert, da eine Sulfonierung von chemisch nahezu inerten perfluorierten Kohlenwasserstoffen mißlingen muß. Es wundert daher nicht weiter, daß die Nafionmaterialien im Vergleich zu den Styrolharzen ein gänzliche andere Struktur aufweisen. Nafion zählt zu den gelartigen Ionenaustauscherharzen, mit sehr geringer Oberfläche, hohem Kristallinitätsgrad und hohem Quellvermögen. Jedoch ist es auf molekularer Ebene weitaus weniger homogen als andere Harze. Wegen der hohen Polarität neigen die Sulfonylfluoridgruppen während der Polymerisation zur Aggregatbildung. So erhält man im trockenen Endprodukt auf molekularer Ebene ionische Domänen von Sulfonsäureaggregaten mit einem Durchmesser von ca. 1,9nm bestehend aus 25 Sulfonsäuregruppen. Kommt das Material aber mit einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, in Berührung, so ändert es seine Morphologie.[54] Durch den Einbau von Wassermolekülen schwillt das gesamte Material, die Aggregatdurchmesser sowie die Anzahl der Sulfonsäuregruppen pro Aggregat werden größer, so daß insgesamt weniger Aggregate zur Verfügung stehen. Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeit der Aggregatmorphologie vom Wassergehalt, dargestellt in % Massenzunahme.

Tabelle 2: Eigenschaften des Nafionharzes mit steigendem Wassergehalt

Massen- zunahme [%]	Volumen- zunahme [%]	Moleküle H_2O /Aggregat	Sulfonsäure- gruppe/Aggregat	Aggregatdurch- messer [nm]
0	0	0	26	1,9
6,3	13,3	233	39	2,5
12,9	27,2	505	59	3,4
19,4	41,0	984	76	4,1
33,6	68,7	1690	76	4,7

Im vollständig hydratisierten Zustand wächst der Aggregatdurchmesser auf einen zweieinhalbfachen Wert, die Volumenzunahme beträgt 68,7% und pro Säuregruppe werden 22 Wassermoleküle gezählt.

Schematisch ist dieser Vorgang in Abbildung 6 dargestellt.

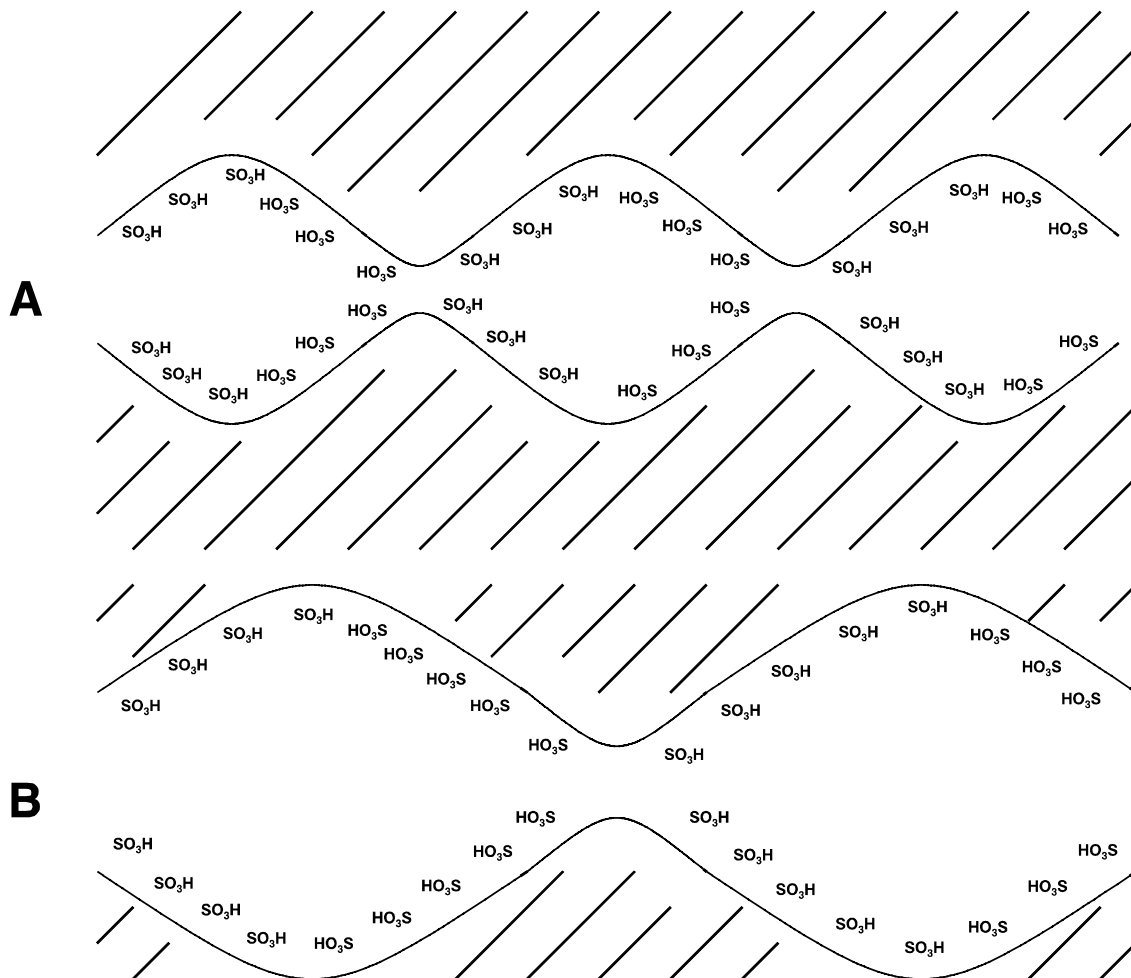


Abbildung 6: Nafion im trockenen Zustand **A** und im aufgequollenen **B**

Die Veränderung des Material hängt nicht nur mit der Natur des Lösungsmittel zusammen, sondern entscheidend ist hier auch die Ionenform des Materials. So sind die Veränderungen weitaus geringer, wenn die Protonen der Sulfonsäuregruppen gegen andere Kationen getauscht worden sind. In der Cs-Form ist die Massen-, Volumen- und die Aggregatdurchmesserzunahme weitaus niedriger.

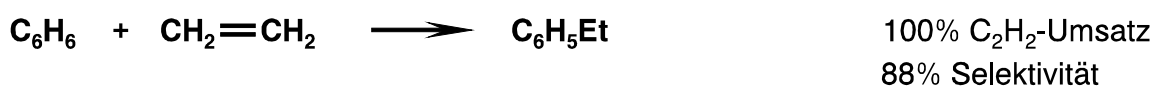
Aufgrund der Perfluorierung hat es für ein Harz ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften. Es ist temperaturstabil bis 220°C und chemisch inert gegenüber starken Säuren und Basen. Daher bestehen zur Zeit fast alle verwendeten Membrane der industriellen Chlor-Alkali-Elektrolyse aus Nafionmaterialien.[55] Dies

ist zur Zeit auch die häufigste industrielle Verwendung dieses Materials. Zukünftig bestehen aber große Hoffnungen mittels Nafionmembrane den kommerziellen Einsatz von Brennstoffzellen in der Automobilindustrie zu etablieren.[56]

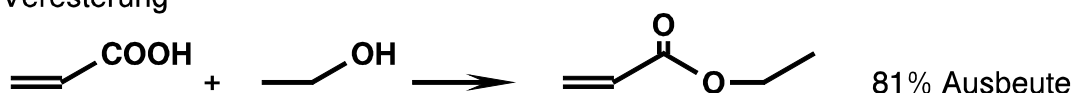
Für die Anwendung als Katalysator muß daher in einem polaren Lösungsmittel gearbeitet werden, welches in der Lage ist das Nafionharz soweit aufzuquellen, daß die Oberfläche hinreichend vergrößert wird und die funktionellen Gruppen zugänglich werden.[57]

Im folgenden sind einige Reaktionen von industrieller Relevanz dargestellt, die zu bemerkenswerten Umsätzen und Selektivitäten unter saurer Nafionkatalyse führen.

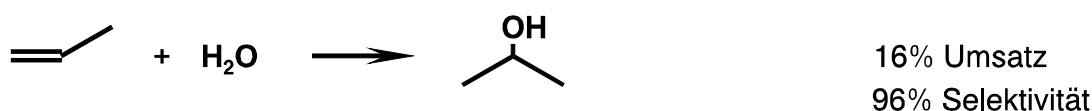
Alkylierung



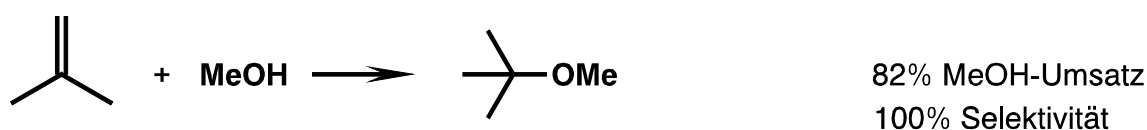
Veresterung



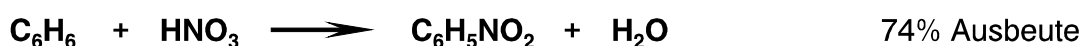
Hydratisierung



Veretherung



Nitrierung



Oligomerisierung

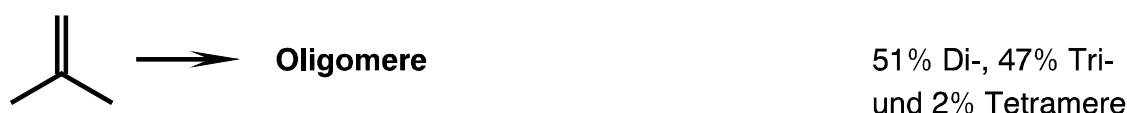


Abbildung 7: Ausgewählte industriell relevante Reaktionen mit Hilfe von Nafion NR 50 als Katalysator [52]

Insbesondere G.A. Olah untersuchte zahlreiche säurekatalysierte organische Reaktionen mit Nafionkatalysatoren.[58] Nafion eignet sich aber auch als Trägermaterial für edelmetallhaltige Verbindungen. Mit Pd-Komplexen und Ni-Komplexen dotiert katalysiert es die Dimerisierung von kurzkettigen Olefinen, wie Ethen und Propen, als heterogen katalytische Alternative zum Dimersol-Prozeß. [59]

Werden nur ein Teil der Sulfonsäureprotonen gegen kationische Komplexe ausgetauscht, so erhält man einen bifunktionellen Katalysator, der zur Isomerisierung von Olefinen benutzt wird.[60]

In der Membranform eignet es sich jedoch nicht nur zur Elektrolyse, sondern auch als Katalysator. In einem Membranreaktor gelingt es mit Wasserstoffperoxid kurzkettige Alkane unter Vermeidung der Totaloxidation umzusetzen. Während Methan, laut Frusteri et al., glatt zu Methanol reagiert, wird Ethan zu ca. 18% zum Ethanol und zu 82% zu Acetaldehyd umgesetzt. Propan liefert Aceton als Hauptprodukt.[61]

Belädt man das Material mit starken Lewissäuren, wie z.B. TaF₅, dann erhält man derart starke feste Säuren, die sogar die selektive Monochlorierung von Methan katalysieren.[62]

Das in einem polaren Lösungsmittel stark aufgequollene Harz ist in der Lage sehr große Moleküle in die Matrix aufzunehmen. So glückte der Einbau von Fe-Porphyrinderivaten in eine Nafionmatrix und deren erfolgreicher Einsatz als biomimetischer, photoinduzierter Katalysator für die selektive Monooxidation von Cyclohexanderivaten mit molekularem Sauerstoff.[63]

Doch trotz vielversprechender Ergebnisse als Katalysator für säurekatalysierte Reaktionen sowie als Trägermaterial für bifunktionelle Katalysatoren, kam es bisher zu keiner technischen Anwendung des Materials. Der wichtigsten Hinderungsgründe hierfür sind die immer noch zu geringen Reaktionsraten aufgrund der geringen Oberfläche und der sehr hohe Preis des Materials, der sich aus der sehr aufwendigen Synthese ergibt.

5. Nanokomposite Nafion/Silica Katalysatoren

Um den Nachteil der geringen äußeren Oberfläche des Nafionharzes zu kompensieren und die Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren zu erleichtern, entwickelten M.A. Harmer et al. bei der DuPont de Nemours, Wilmington, USA, neuartige nanokomposite Nafion/Silica Katalysatoren.[64] In einem Sol-Gel Verfahren wird eine methanolisch/wäßrige Dispersion kleinster Nafionpartikel im nm-Maßstab, zu einer bereits kondensierenden Silicalösung gegeben.[65] Während das Silica komplett geliert, werden die Nafionpartikel in die Matrix eingebaut. Durch die kontrollierte Zugabe alkalischer Basen läßt sich die Porenstruktur und die Oberfläche der Silicamatrix beeinflussen. Man erhält somit ein Material, welches eine äußere Oberfläche von 50-500 m²/g und eine durchschnittliche Porengröße von 5-30 nm besitzen kann. Entfernt man den Nafionanteil durch Calcinieren bei 600°C, so erhält man polymerfreies Silica mit neuen Poren, welche nicht größer sind als das Volumen der eingesetzten einzelnen Nafionpartikel. Auch oberflächen- und transmissions-elektronenspektroskopische Aufnahmen (SEM, TEM) bestätigen, daß die Nafionpartikel weitestgehend gleichmäßig in der Matrix verteilt sind.[66] Weitere Untersuchungen zeigen, daß dieses Material die für katalytische Zwecke vorteilhaften physikalischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten, Nafion und Silica, vereinigt.

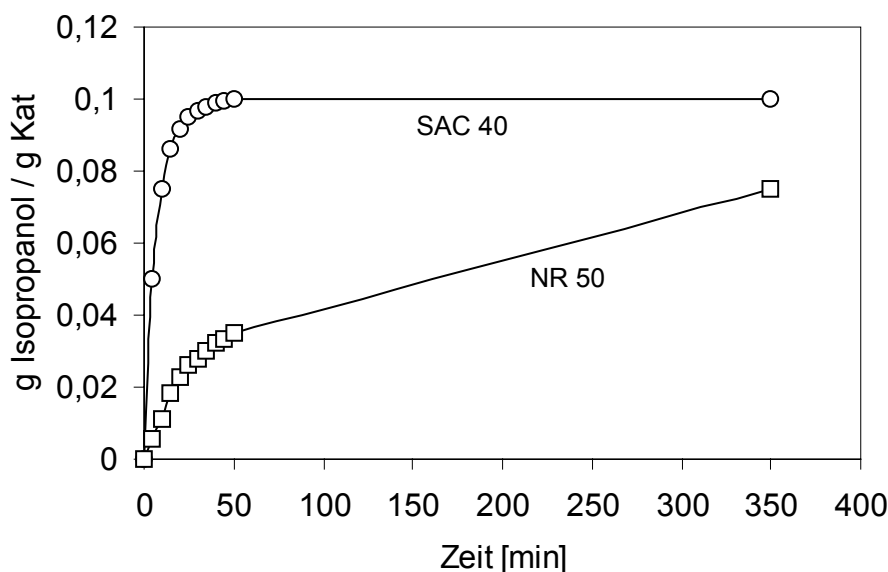


Abbildung 8: Isopropanolaufnahme von Nafion NR 50 und SAC 40 bei 10 Torr Dampfdruck, Daten für das Diagramm adaptiert aus [3]

Abbildung 8 zeigt die Adsorption von Isopropanol an einem Nafion/Silica Katalysator und dem originalen Material Nafion NR 50. Während das komposite Material innerhalb kürzester Zeit (45 Minuten) die Gleichgewichtseinstellung einnimmt, hat das reine Nafion diese selbst nach 5 Stunden noch nicht erreicht. Das rasche Absorptionsverhalten entspricht dem von reinem Silica. Bei der temperaturprogrammierten Desorption erhält man von dem mit Isopropanol beladenen kompositen Material in relativ engen Temperaturgrenzen ausschließlich Propen gefolgt von Wasser. Beim reinen Material erfolgt die Desorption zwar auch in Form von Propen und Wasser, jedoch nicht in den gleichen engen Temperaturbereichen. Weiterhin entstehen Propen und Wasser nicht mehr ausschließlich, es werden auch Oligomerisierungsprodukte des Propens detektiert.

Die Adsorption und die Desorption zeigen sehr überzeugend, daß im kompositen Material die nachteiligen Eigenschaften des reinen Harzes nachhaltig verbessert worden sind; der stark gequollene Zustand der Nafionpartikel, während der Kompositsynthese, wird durch die starre Silicamatrix konserviert. Die in anderen Bereichen der Materialwissenschaften bekannte Kombination grundlegend verschiedener Stoffe im nm-Maßstab zur Verbesserung der Materialeigenschaften, scheint auch auf den Bereich der Katalysatorträgermaterialien übertragbar zu sein.[67]

Auch in Katalyseexperimenten werden die verbesserten Eigenschaften unter Beweis gestellt. Bei der Alkylierung von Toluol mit Hepten zeigt ein 13% nafionhaltiges Komposit (SAC 13) eine 100fach größere Umsatzrate, bezogen auf die Anzahl der Sulfonsäuregruppen, als das originale Harz Nafion NR 50. In dem wenig polaren Medium Toluol vermag das gelartige NR 50 nicht ausreichend zu quellen, so daß die Zugänglichkeit begrenzt ist. Im kompositen Material ist der gequollene Zustand konserviert, so daß die Reaktanden nicht nur schneller adsorbiert sondern auch desorbiert werden. Dies eröffnet auch den erstmaligen Einsatz des Materials in reinen Gasphasenreaktionen bei tiefen Temperaturen. Die Isomerisierung von 1-Buten führt zu über 90%igem Umsatz, während das reine Material unter gleichen Bedingungen weniger als 1% umsetzt.[68] Bei der Alkylierung von Aromaten mit 1-Bromadamantan zeigen die kompositen Materialien jedoch nur ähnlich aktive Eigenschaften wie das reine Harz.[69]

Eine weitere interessante Möglichkeit die Säurestärke perfluorierter Sulfonsäuren mit den Eigenschaften von Silica zu kombinieren, besteht in der kovalenten Bindung der perfluorierten Säuren an die Silicaoberfläche.[70] Dieses Material zeigt weit größere Aktivität als Nafion NR50, jedoch ist die Synthese sehr aufwendig und die thermische Stabilität ist geringer als die der kompositen Materialien.[71] Doch liefert dieses kovalentes Bindungsprinzip, katalytisch aktiver Spezies an Silicaoberflächen, weitere Möglichkeiten der Katalysatorgestaltung.[72]

6. Säurestärke fester Säuren

Da in dieser Arbeit ausschließlich säurekatalysierte organische Reaktionen untersucht werden, ist eine Diskussion über die Säurestärke fester Säuren sowie deren Rolle in der Säurekatalyse angebracht. Das Konzept eines kationischen Übergangszustand in säurekatalysierten Reaktionen wurde erstmals von Meerwein und van Emster postuliert.[73] Whitmore nahm dieses Konzept auf und verallgemeinerte es auf weitere Reaktionen.[74] Es gelang jedoch erst in den 60iger Jahren der erste Nachweis der Carbokationen in Lösung mittels der NMR-Spektroskopie. Es war George A. Olah, der zahlreiche verschiedene organische Kationen in Lösung nachweisen konnte. Schließlich schlug er 1970 den Namen Carbokation vor.[75] Durch zahlreiche weitere Veröffentlichungen auf dem Thema der Carbokationen und Supersäuren gilt Olah als weltweit führende Kapazität auf diesem Gebiet.[76] Man ehrte ihn 1994 in Stockholm mit dem Nobelpreis in Chemie.[77]

Der in der Regel geschwindigkeitsbestimmende Schritt in säurekatalysierten Reaktionen besteht in der Ausbildung eines Carbokations.[78] Daher ist das Bestreben besonders stark saure Katalysatormaterialien zu entwickeln, äußerst ausgeprägt.[79] Das Ausmaß einer Säure ein anderes Molekül in ein Kation zu wandeln, wird als Säurestärke verstanden. In dieser Definition versteckt sich auch schon die ganze Problematik in der Feststellung einer absoluten Säurestärke. Um eine Säurestärke von Festkörpern zu messen, bedarf es eines anderen Moleküls, welches als Base dient. Das Ausmaß der Protonierung bzw. der Polarisierung der Base kann mit verschiedenen Meßtechniken ermittelt werden. Insbesondere die IR-Spektroskopie ist ein probates und häufig verwendetes Mittel.[80] Auch mit Festkörper-NMR-spektroskopischen

Methoden lassen sich Säurestärken ermitteln.[81] Mit deuterierten Säurezentren kann durch Ermittlung der Austauschreaktionsrate die Säurestärke bestimmt werden.[82] Des Weiteren geben die Thermogravimetrie (TG), die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und calorimetrische Messungen Aufschluß über die Wärmetönung der Adduktbildung einer Probenbase mit einer festen Säuren.[83] Jedoch ist es bisher nicht gelungen eine absolute, eine von dem Charakter der Probenbase bereinigte Säurestärke zu ermitteln. Vergleicht man verschiedene feste Säuren mit einer gleichen Probenbase, so muß die gemessene Reihenfolge in der Säurestärke noch lange mit Ergebnissen von anderen Probenbasen übereinstimmen. Allein für Nafion NR50 sind mit $H_0 < -12$, $-12 < -10$, und $-6,5$ drei verschiedene Hammett-Aciditäten veröffentlicht worden.[84] Auch bei alternativen festen Säuren wie zum Beispiel Zeolithen kann die Säurestärke und die katalytische Aktivität in säurekatalysierten Reaktionen nicht allein mit der relativen Messung der Säurestärke hinreichend genau ermittelt werden.[85] Auch hier geht die strukturelle Umgebung des Materials, genauso wie bei allen anderen sauren Festkörpern, beträchtlich in die resultierende katalytische Aktivität mit ein.[86] Weitgehend unbetrachtet bleibt außerdem bei allen Meßmethoden die Übertragbarkeit der ermittelten Ergebnisse auf katalytische Zwecke. Versuche die Säurestärke direkt mit Katalyseexperimenten zu korrelieren, scheitern in der Regel.[87] Es zeigt sich, daß neben einer schwierig zu ermittelnden und übertragbaren Säurestärke für die Erklärung der katalytischen Aktivität eines Materials weitere ausschlaggebende Parameter eine gewichtige Rolle spielen. Insbesondere hat nicht nur die Natur des Lösungsmittels einen starken Einfluß auf die Morphologie und die Säurestärke eines Harzes, sondern auch die Art und die Konzentration der eingesetzten Reaktanden.[88] Die Porenstruktur, der Vernetzungsgrad und die Größe der Oberfläche können bei ähnlichen Materialien zu sehr unterschiedlichen katalytischen Ergebnissen führen.[89] Um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen wurde von Buttersack versucht, ein Konzept der Zugänglichkeit (accessibility) bei polymeren Ionenaustauschern in Termen zu fassen. Unter der Zugänglichkeit soll hier der Anteil der Säurezentren eines Harzes verstanden werden, welche letztendlich die gewünschte Reaktion katalysieren. Diese Zugänglichkeit wird bestimmt mittels Adsorptionsexperimenten unter katalysenahen Bedingungen. Hierbei werden sowohl schwache hydrophobe Wechselwirkungen als auch starke polare Wechselwirkungen

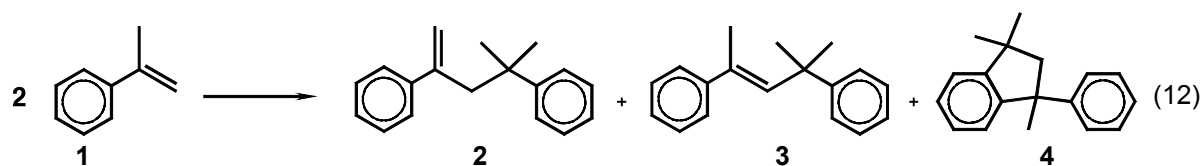
zwischen Substrat und Harz in Betracht gezogen.[90] Jedoch hilft dieser konzeptionelle Ansatz lediglich bei dem Vergleich von Harzen ähnlicher Natur. Ein gravierender Unterschied wie er zwischen der Natur des Nafionharzes zu den Harzen auf Polystyrol/Divinylbenzol Basis besteht (Kap. **B** 3.1.), kann mit diesem Konzept jedoch nicht Rechnung getragen werden.

Letztendlich geben einzig und allein die Katalyseexperimente die nötigen Informationen über die Aktivität der Materialien. Es zeigt sich, daß dieser pragmatische Ansatz immer noch die meisten Aufschlüsse bietet. Alternativ wird aber auch versucht die oberflächenchemischen Vorgänge, die während einer Reaktion stattfinden direkt mit analytischen Methoden, in situ, zu erfassen.[91] Dies verspricht zum einen die aufschlußreichsten Erkenntnisse, jedoch ist der experimentelle Aufwand im Vergleich zu mitunter relativ leicht durchzuführenden katalytischen Reihenuntersuchungen enorm.

C Versuchsergebnisse und Diskussion

1. Dimerisierung von α -Methylstyrol

Die säurekatalysierte Dimerisierung von α -Methylstyrol (AMS) **1** ist eine Konsekutivreaktion gemäß der Reaktionsgleichung 12.[92] Das primär gebildete Pentenderivat **2** liefert nach einer Doppelbindungsisomerisierung das innenständige Produkt **3**, welches nach einer intramolekularen Alkylierungsreaktion das thermodynamisch stabilste Produkt, ein Indanderivat **4**, bildet.[93] Das in dieser Reaktion angestrebte wertvollste Produkt bildet das endständige Pentenisomer **2**, welches in der Synthese von allen Polymeren auf der Basis von Acrylnitril, Butadien und Styrol als Polymerisationsregulator eingesetzt werden kann.[94] In der Patentliteratur werden sowohl homogen als auch heterogen katalysierte Verfahren beansprucht.[95] Die beschriebenen heterogenen Katalysatoren zeigen zwar recht gute Selektivitäten, jedoch sind die Umsatzraten, insbesondere in der kontinuierlichen Reaktionsführung gering.



Es konnte auch schon gezeigt werden, daß diese Reaktion von Nafion/Silica-Materialien, im Gegensatz zu dem reinen Nafion, unabhängig von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels ganz ausgezeichnet katalysiert wird.[96] Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Dimerisierung in dem wenig polaren Lösungsmittel Toluol. Während über den nanokompositen Materialien die Reaktion bis zum Indanderivat **4**

Tabelle 3: Diskontinuierliche Dimerisierung in vierfachem Überschuß Toluol bei 60°C und 10 Gew.% Katalysator, t=6,5h

Katalysator	SAC 13	SAC 40	NR 50
Umsatz [%]	98	100	97
Produkt	4	4	4/3/2
Selektivität	91	99	24/15/47

durchreagiert, bildet über dem reinen Harz NR 50 das endständige Pentenderivat **2** noch das Hauptprodukt.[92]

Es galt nun zu zeigen, ob diese Reaktion auch in einem kontinuierlichen Festbettreaktor in der Flüssigphase durchgeführt werden kann. Denn zum einen bietet ein Festbettrohrreaktor in dieser Reaktion wirtschaftliche und technische Vorteile. Die Reaktion ist exotherm und in einem Rohrbündel kann die Reaktionswärme besser abgeführt werden als in einem Rührkessel. Zum anderen ist es aufgrund des konsekutiven Charakters der Reaktion sehr vorteilhaft, daß in einem Festbettreaktor die Verweilzeit im Katalysatorbett genau eingestellt werden kann.

Im folgenden werden Versuchsergebnisse dargestellt, welche in einem selbst gefertigten Rohrreaktor erzielt worden sind (siehe Kapitel E 4.2.).

1.1. Einfluß der Reaktionstemperatur

Es wird zunächst der Einfluß der Reaktionstemperatur studiert. Die Abbildung 9 zeigt die Umsätze und Selektivitäten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Selbst bei einer Reaktionstemperatur von nur 0°C und einer Katalysatorbelastung von $\text{WHSV}=6,8 \text{ h}^{-1}$ wird fast das ganze Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt. Die Selektivität zu der Summe aller dimerer Produkte **2**, **3**, **4** liegt bei dieser Temperatur etwas unter 70%.

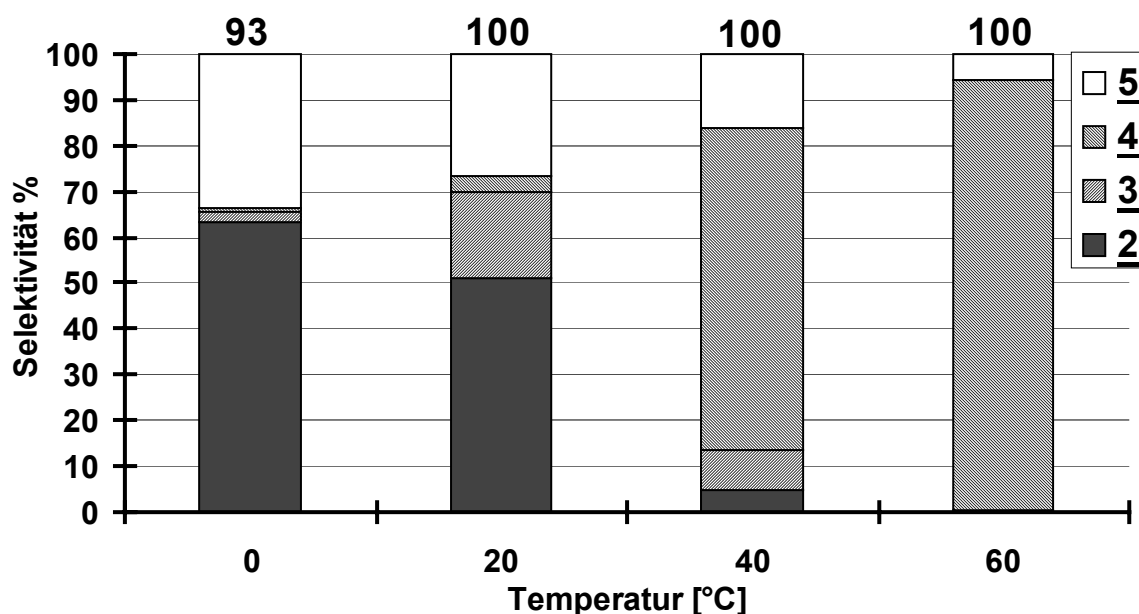


Abbildung 9: Selektivitäten bei verschiedenen Temperaturen (Oligomere **5**), TOS=1h. Reaktionsbedingungen: 50Gew.% AMS in Toluol, 1,5g Katalysator, $\text{WHSV}=6,8\text{h}^{-1}$, die Zahlen auf den Säulen geben den Umsatz in % an

Jedoch überwiegt das gewünschte Produkt hier fast vollständig. Die restlichen entstandenen Produkte sind oligomere Verbindungen, die hier nicht weiter charakterisiert worden sind, jedoch in der Hauptsache als verschiedene isomere Tetramere beschrieben werden. Bei einer Temperaturerhöhung auf 20°C liegt schon vollständiger Umsatz vor. Die Selektivität zu der Summe aller dimeren Produkte steigt auf über 70%. Die Selektivitäten innerhalb der Dimerenverteilung ändern sich jedoch. Das gewünschte Isomer **2** überwiegt weiterhin, doch es werden schon erhebliche Mengen des doppelbindungsisomeren Produkt **3** gebildet. Weiterhin enthält die Produktlösung auch schon einen geringen Teil des Indanderivates **4**. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 60°C steigt die Gesamtselektivität zu den Dimeren auf über 95%. Doch nunmehr wird ausschließlich das Indanderivat **4** gefunden. Zum Vergleich wurde ein Experiment mit reinem Nafion als Katalysator bei 20°C durchgeführt. Es wurde ein Umsatz von weniger als 5% ermittelt. Dies bestätigt die eingangs erwähnten Resultate aus Versuchen in einem Batchreaktor. In wenig polaren Lösungsmitteln vermag das reine Nafion nicht aufzuquellen, so daß eine große Anzahl der Säurezentren für das Substrat nicht zugänglich sind und der Umsatz der Reaktion verringert wird. Daher wird hier kein direkter Vergleich mit den Ergebnissen des reinen Nafion gezogen.

Mit den weitaus aktiveren Nafion/Silica-Katalysatoren hat eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zwei Folgen:

1. Das Polymerisationsgleichgewicht wird unter Temperaturerhöhung auf die Seite des Monomeren verschoben, immerhin liegt die Ceiling Temperatur von reinem AMS bei 61°C.[97]
2. Durch die Temperaturerhöhung erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit aller Teilschritte der Konsekutivreaktion unter den gegebenen Bedingungen soweit, daß schließlich nur noch das thermodynamisch stabilste Produkt erhalten wird.

1.2. Einfluß der Katalysatorbelastung

Als nächste Einflußgröße wurde die Katalysatorbelastung untersucht. Im Diagramm 10 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit variierender Katalysatorbelastung WHSV dargestellt. Mit steigender WHSV sinkt der Umsatz erst bei einem Wert von $6,8\text{h}^{-1}$ unter die 100% Marke. Im Vergleich zu den oben beschriebenen Versuchen liegt bei diesem das Ausgangsprodukt in größerer Verdünnung im Lösungsmittel Toluol vor.

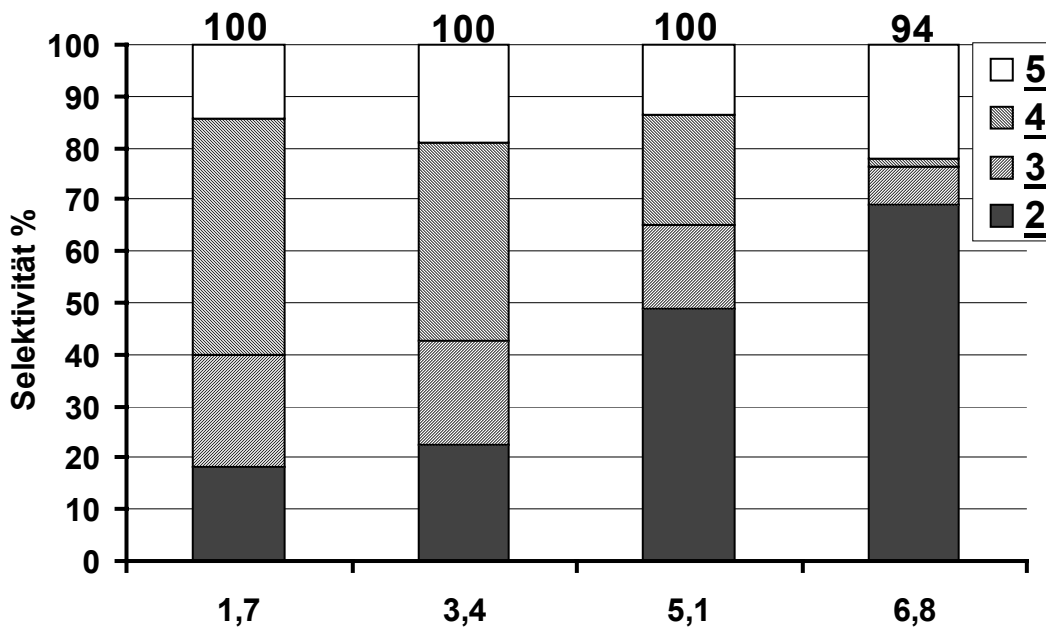
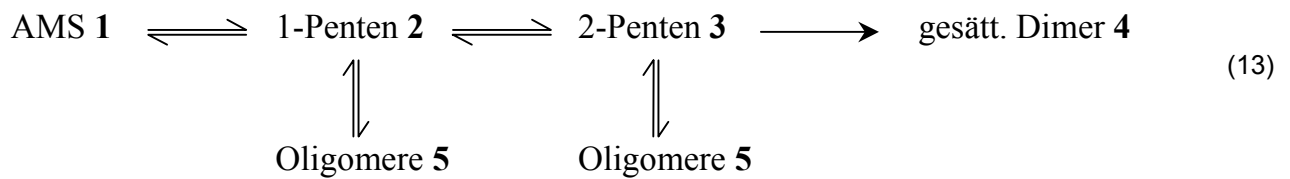


Abbildung 10: Selektivitäten bei verschiedenen Katalysatorbelastungen (Oligomere 5),
Reaktionsbedingungen: TOS=1h, 20 Gew.% AMS in Toluol, 1,5g Katalysator,
T=20°C, Zahlen auf den Säulen geben Umsatz in % an

Während bei der geringsten Katalysatorbelastung von $1,7\text{h}^{-1}$ das Indanderivat 4 noch das Hauptprodukt der dimeren Produkte bildet, so sinkt es mit steigender Katalysatorbelastung stetig. Schließlich wird es bei $\text{WHSV}=6,8\text{h}^{-1}$ fast kaum noch detektiert. Hierbei bildet nun wieder das gewünschte endständige Pentenderivat 2 das weitaus überwiegende Hauptprodukt innerhalb der dimeren Verbindungen. Betrachtet man jedoch die Gesamtdimerenselektivität, so fällt auf, daß diese mit steigender Katalysatorbelastung einen rückläufigen Trend aufweist. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß mit steigender WHSV die Kontaktzeit am Katalysator sinkt. Dadurch werden zwar in einem größeren Maße die Primärprodukte der Dimerisierung, die Pentenderivate 2, 3 erhalten, aber da nur diese mit den oligomeren Produkten im

Gleichgewicht stehen (Reaktionsgleichung 13), sinkt die Gesamtselektivität zu der Summe der dimeren Produkte.



1.3. Einfluß der Konzentration

Die Bildungsrate von oligomeren Produkte läßt sich unterdrücken, indem die Reaktionslösung mit weiterer Zugabe an Lösungsmittel verdünnt wird. In Abbildung 11 sind die Versuchsergebnisse dargestellt, bei denen die Konzentration des Ausgangsprodukts in Toluol untersucht wurde. Bei konstanter Reaktionstemperatur und Katalysatorbelastung wurden Reaktionslösungen mit 20, 33 und 50 Gew.% in Toluol eingesetzt. Bei der größten Verdünnung von 20 Gew.% ist die Reaktionsrate soweit erniedrigt, daß vollständiger Umsatz praktisch nicht erreicht wird, sondern nur 69% des Ausgangsprodukts umgesetzt werden. Die Selektivität zu den Gesamtdimeren jedoch ist maximal, mit fast 85%, wobei das gewünschte Produkt **2** die weitaus überwiegende Hauptkomponente bildet. Bei einer Konzentration von 33 Gew.% wird wieder vollständiger Umsatz erzielt, die Gesamtdimerenselektivität jedoch sinkt leicht auf unter 80%, so auch der Anteil von **2**. Bei einer Konzentration von 50 Gew.% schließlich sinkt die Gesamtselektivität noch ein wenig und das Indanderivat bildet wieder die Hauptkomponente im Dimerengemisch.

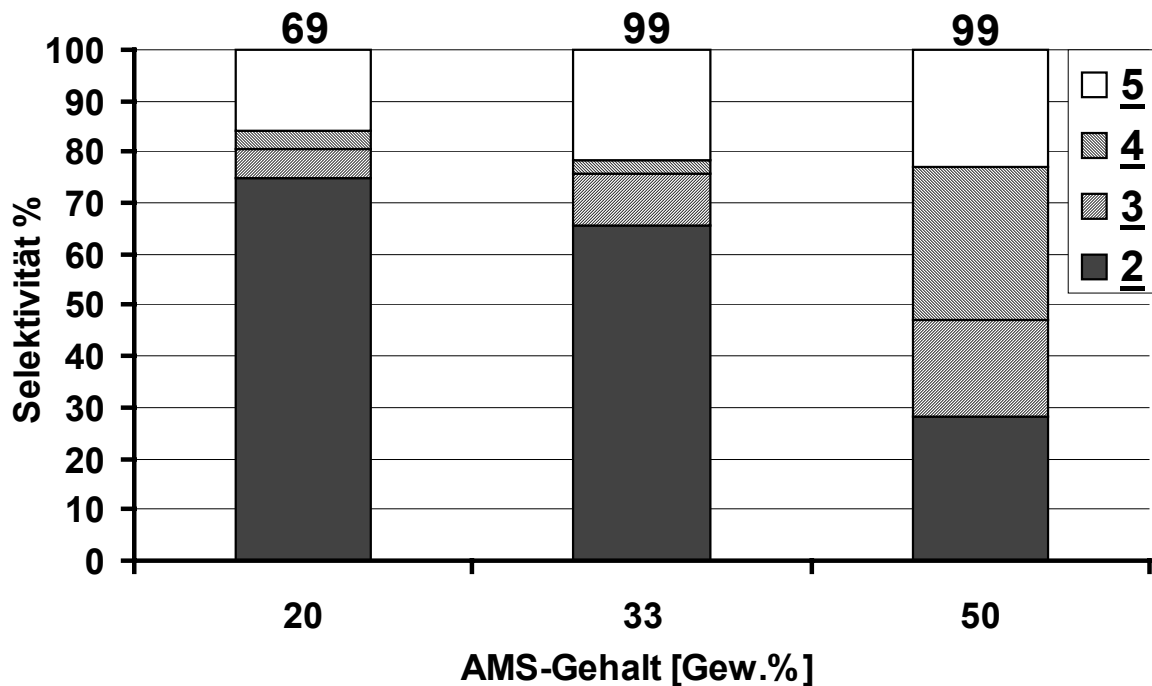


Abbildung 11: Selektivitäten bei verschiedenen Konzentrationen (Oligomere 5), TOS=1h.
 Reaktionsbedingungen: 1,5g Katalysator, WHSV=6,8h⁻¹, T=20°C, Zahlen auf den Säulen geben Umsatz in % an

Als Resultat läßt sich feststellen, daß eine Verdünnung der Reaktionslösung durchaus die Selektivität zu dem gewünschten Produkt sowie auch die Gesamtdimerenselektivität erhöht. Aufgrund der aber durch die Verdünnung verringerten Reaktionsrate sinkt der Umsatz auf weit unter 100%. Schließlich wird festgestellt, daß unter den eingestellten Versuchsbedingungen die Reaktionstemperatur sowie die Katalysatorbelastung konstant gehalten worden sind. Bei konstanter Katalysatorbelastung jedoch und einer verringerten Konzentration der Reaktionslösung muß die Fließgeschwindigkeit im selben Maß verringert werden. Daraus folgt, daß die Verweilzeit im Katalysatorbett von 23,1min bei einer 20 prozentigen Reaktionslösung auf 57,7min bei einer 50 prozentigen steigt. Dies hat zur Folge, daß das thermodynamisch bevorzugte Indanderivat vermehrt gebildet wird. Daher wird als nächstes der Verweilzeiteffekt separat studiert.

1.4. Einfluß der Verweilzeit

In Abbildung 12 sind Versuche gezeigt, in denen der Einfluß der Verweilzeit untersucht wurde. Bei Reaktionstemperaturen von 40 und 60°C wurden jeweils 0,75g Katalysator eingesetzt und zum Vergleich wurden Experimente durchgeführt, bei denen dieselbe Menge Katalysatormaterial verwendet worden ist, jedoch wurde dieses Material zuvor mit 0,75g Glasperlen ähnlicher Partikelgröße vermischt. So wurde bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen lediglich die Länge des Katalysatorbettes mit Hilfe von inertem Zusatzmaterial verlängert und somit die Verweilzeit verdoppelt.

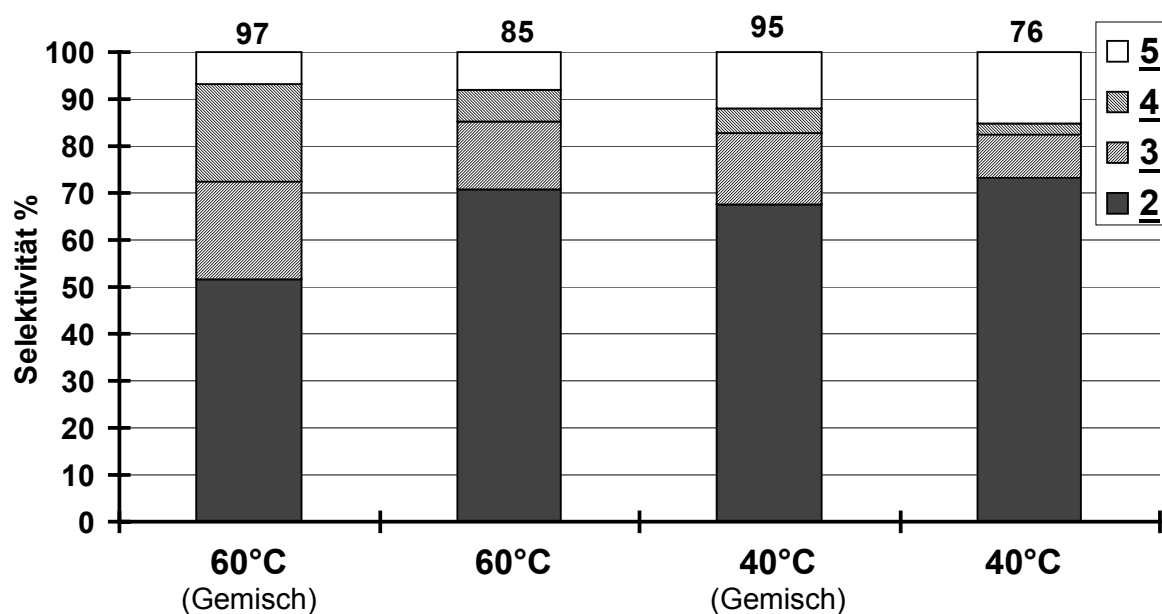


Abbildung 12: Selektivitäten bei Verweilzeiten von $\tau=11,5\text{min}$ und $\tau=23,1\text{min}$ (Gemisch), Reaktionsbedingungen: TOS=1h, 20Gew.% AMS in Toluol, 0,75g Katalysator (bzw. im Gemisch mit 0,75g Glasperlen ähnlicher Partikelgröße), WHSV=13,6h⁻¹, Zahlen auf den Säulen geben Umsatz in % an

Dies führt bei 40°C bei der kleineren Verweilzeit zu einer Umsatzsenkung von 95 auf 76%. Mit kürzerer Verweilzeit zeigt sich aber wieder, daß im Dimerengemisch mehr von der gewünschten Komponente **2** vorliegt.

Vergleichbare Experimente führen bei 60°C zu im Trend gleichen Ergebnissen, die Umsätze sind mit jeweils 97 und 85% aber größer. Jedoch steigt mit der Reaktionstemperatur die Gesamtdimerenselektivität von ca. 85% auf deutlich über 90%. Wie schon erwähnt, ist die Ceiling-Temperatur von AMS relativ niedrig und jede Temperaturerhöhung wirkt der Oligomerisierung entgegen. Somit sinkt auch in diesen Experimenten der Oligomerenanteil bei Temperaturerhöhung. Demnach ist zu

empfehlen diese Reaktion in großer Verdünnung, bei Reaktionstemperaturen von über 60°C und möglichst kurzen Kontaktzeiten durchzuführen.

1.5. Standzeit des Katalysators

Die Standzeit eines Katalysators hat bei einer wirtschaftlich technischer Betrachtung eines chemischen Prozesses einen sehr großen Einfluß. Um in dieser Reaktion die Lebensdauer des Katalysators zu untersuchen, wurden Reaktionsparameter gewählt, die einen Umsatz von weniger als 100% bewirken. Dies soll gewährleisten, daß der Zeitpunkt der ersten feststellbaren Deaktivierung des Katalysator registriert werden kann.

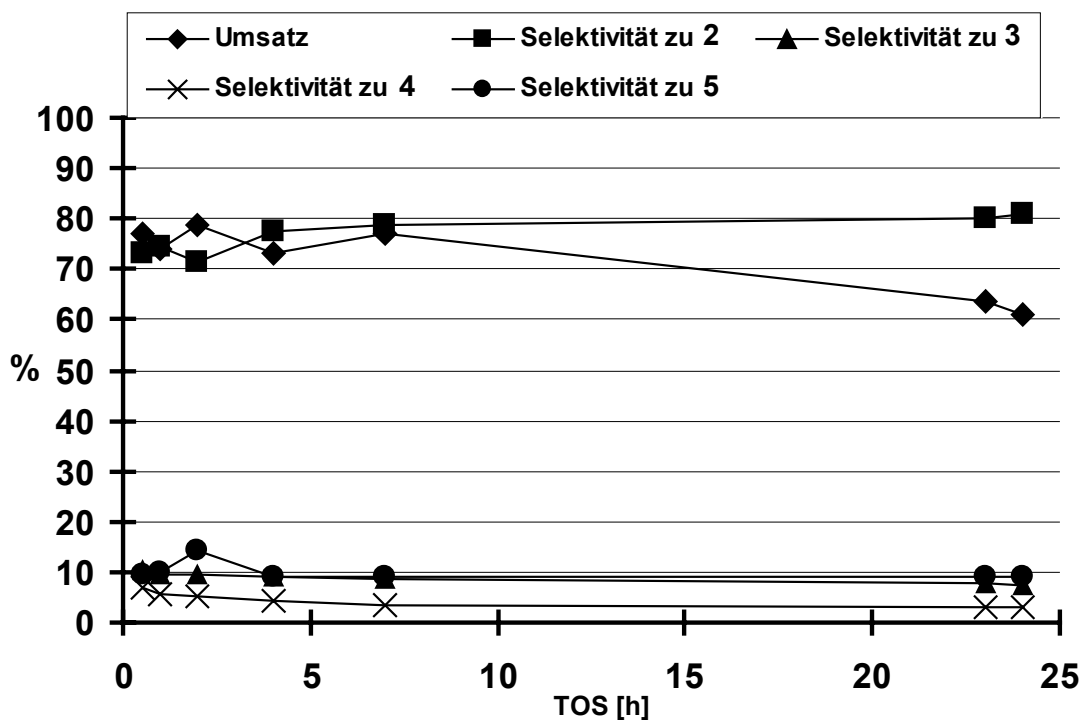


Abbildung 13: Langzeitdimerisierung

Reaktionsbedingungen: 20Gew.% AMS in Toluol, 0,5g Katalysator gemischt mit 1g Glasperlen, $WHSV=20,4h^{-1}$, $T=40^{\circ}C$

Die Abbildung 13 gibt die Meßergebnisse eines Versuches wider, bei dem lediglich 0,5g Katalysator bei einer recht hohen Katalysatorbelastung von $20,4h^{-1}$ eingesetzt wurde. Da vermutlich oligomere Verbindungen, aufgrund ihrer langsameren Desorption vom Katalysator, maßgeblich für eine Deaktivierung sind, sollte eine Reaktionstemperatur von 40°C diesem Effekt entgegenwirken. Die Ergebnisse weisen nun darauf hin, daß nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden noch keine merkliche

Deaktivierung stattfindet. Der Umsatz bleibt in einem Rahmen von 73-78%. Eine Selektivitätsänderung findet ebenfalls im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht statt. Erst die nächste Messung nach 23 Stunden offenbart einen merklichen Umsatzabfall. Der Umsatz ist um ca. 15% auf etwa 60% gesunken. Es tritt also tatsächlich, wahrscheinlich aufgrund der Oligomerenbildung, eine Deaktivierung des Katalysators auf. Die Selektivität zu den oligomeren Produkten muß also weitaus stärker verringert werden, um die Standzeit auf ein aus technisch wirtschaftlicher Sicht attraktiveres Maß zu erhöhen. Um dies zu erreichen, müssen in erster Linie die Parameter Verweilzeit und Reaktionstemperatur optimiert werden. Es konnte durchaus gezeigt werden, daß eine Reaktionstemperaturerhöhung die Oligomerenbildung und bei genügend kurzer Kontaktzeit die intramolekulare Alkylierungsreaktion unterdrückt werden. Experimente bei höherer Temperatur als 60°C waren leider mit den zur Verfügung stehenden Pumpen nicht mehr zu kontrollieren. So erhält man bei einer Temperatur von 100°C und einer maximal einstellbaren Katalysatorbelastung von 61,2h⁻¹ in über 97 prozentiger Ausbeute nur noch das Indanderivat. Dies entspricht einer beeindruckenden Raumzeitausbeute von 59 kg Produkt pro kg Katalysator je Stunde.

Als Resultat kann also festgehalten werden, daß Nafion/Silica-Katalysatoren hochaktiv in dieser Reaktion sind und weitaus besser als das ursprüngliche reine Harz. Bei einer Optimierung der Reaktionsparameter bei höheren Reaktionstemperaturen kann das hochwertigste Produkt **2** potentiell in sehr hohen Selektivitäten erhalten werden.

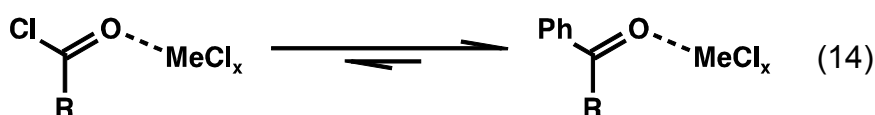
2. Friedel-Crafts Acylierungsreaktionen

2.1. Einleitung

Die von Friedel und Crafts entdeckte elektrophile Acylierung von aromatischen Verbindungen, bietet eine ganz ausgezeichnete und sehr häufig verwendete und sichere Methode zur Funktionalisierung aromatischer Systeme sowie zur aromatischen C-C Verknüpfung.[98] Die erzielten Produkte dienen als wertvolle Ausgangsstoffe in der pharmazeutischen Industrie und der Feinchemie, insbesondere im Duftstoffbereich und in der Agrochemie. Die Einsatzbreite reicht von Separationsmittel von metallischen Verbindungen und UV-Absorbentien bis hin zu Medikamentenrohstoffen zur Weiterverarbeitung zu Analgetika, Entzündungshemmer und Hormonantagonisten.[99] Die Friedel-Crafts Acylierungsreaktion präsentiert sich somit als ein sehr versiertes und universelles synthetisches Werkzeug zur Herstellung aromatischer Ketone.

Als ein bekanntes Beispiel wurde bereits in Abbildung 1 in Kapitel **B 1**. die technische Synthese eines Entzündungshemmers aus der Gruppe der Profene aufgeführt. In dieser Synthese ausgehend von Benzol tauchen sogar zwei Acylierungsstufen auf. Zuerst erhält man nach der Acylierung von Benzol mit Isobutylchlorid und anschließender Reduktion das Isobutylbenzol, welches danach mit Acetylchlorid zu einer Ibuprofenvorläuferstufe reagiert.

Die klassische Methode diese Reaktion zu katalysieren, liegt in dem Einsatz von homogenen Lewis- oder Brønstedsäuren als Katalysatoren. Zum Einsatz kommen hier eine ganze Reihe mehrwertiger Metallchloride, wie AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_2 , sowie Nichtmetallfluoride, wie BF_3 , HF und konventionelle konzentrierte Mineralsäuren, wie Phosphor- und Schwefelsäure.[100]



Da gemäß der Reaktionsgleichung 14 die Acylierungsprodukte mit den Lewissäuren einen sehr viel stärkeren Komplex bilden als mit der Eduktverbindung, müssen für einen vollständigen Umsatz mindestens stöchiometrische Mengen an Katalysator

eingesetzt werden. In der Praxis werden bis zu zweifache Mengen eingesetzt. Die große Katalysatormenge bietet den Vorteil, daß unter recht milden Bedingungen gearbeitet werden kann, so daß sehr selektive Reaktionen möglich sind. Zum anderen werden Folgereaktionen durch die starke Komplexbildung von Produkt und Katalysator weitgehend unterdrückt. Es finden trotz wasserfreier Reaktionsbedingungen keine Aldolkondensationen statt. Der Vorteil der großen Katalysatormengen ist jedoch recht fragwürdig. In der Regel muß der Produkt-Katalysator Komplex mittels verdünnter Säuren hydrolysiert werden, wobei sehr große Mengen Salzfracht entstehen und der Katalysator verloren geht. Hier zeigt sich wieder einmal ein für die industrielle Praxis großer Nachteil der homogenen Katalysatoren.

Daher gab es schon zahlreiche Versuche diese Nachteile zu unterdrücken. Zum einen zeigte sich, daß die sehr starke Brønstedsäure, wie die Trifluormethansulfonsäure $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, die Reaktion katalysiert aber kein starkes Addukt mit den Produkten bildet; es kann somit in geringen Mengen eingesetzt werden.[101] Zum anderen sind Versuche beschrieben worden, die das Addukt aus Produkt und Katalysator trennen ohne den homogenen Katalysator zu hydrolysieren bzw. zu zerstören, womit dieser wieder einsetzbar wird.[102]

Als eine weitere Alternative dient natürlich auch hier der Einsatz von Heterogenkatalysatoren. Insbesondere aktivierte aromatische Verbindungen lassen sich recht gut mit Hilfe von festen Säuren in die acylierten Derivate überführen. Elektronenreiche Heterocyclen wie Furanverbindungen können sogar schon von weniger starken phosphonsauren Harzen erfolgreich umgesetzt werden.[103] Benzofurane reagieren unter recht milden Bedingungen in Gegenwart von Zeolithen [104] und Thiophene sind unter Nafionkatalyse leicht acylierbar.[105] Bei weniger stark aktivierten Aromaten wird die heterogene Katalyse zunehmend schwieriger. Mit Methoxygruppen aktivierte Naphthalinverbindungen reagieren noch in großen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten,[106] genauso wie mehrfach substituierte monoaromatische Verbindungen wie Mesitylen.[107] Anisol jedoch wird nur noch von stärker sauren Materialien zufriedenstellend acyliert. Dazu gehören verschiedene zeolithische Materialien und aktivierte Tone, wie ZnCl_2 dotierte Montmorillonitträger.[108] Aber auch Aktivkohle eignet sich in diesem Fall als

Katalysator, sofern sie in relativ großen Mengen eingesetzt wird.[109] Als besonders aktiv haben sich bei der Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid zeolithische BEA-Strukturen erwiesen. Die Reaktion verläuft so effektiv, daß die Firma Rhône-Polenc erstmalig einen H-BEA Zeolithen in einem technischen Acylierungsprozeß zum Einsatz bringt.[110] Bei noch geringer aktivierten aromatischen Verbindungen wie einfach alkylierte Aromaten oder Benzol wird die heterogen katalysierte Reaktion ausgenommen schwierig. Konnten die bisher genannten Verbindungen zum Teil noch mit Essigsäureanhydrid oder gar mit Essigsäure als Acylierungsmittel umgesetzt werden, so ist nun in Flüssigphasenreaktionen der Einsatz von stärkeren Acylierungsmitteln wie Carbonsäurechloride nicht mehr vermeidbar. In Gasphasenreaktionen gelingt es noch teilweise niedrig aktivierte Aromaten mit Essigsäureanhydrid und Essigsäure umzusetzen, jedoch sind die Ausbeuten der Reaktion wenig zufriedenstellend oder sehr große Mengen an Katalysator sind notwendig.[111] Mit längerkettigen Carbonsäuren wie z.B. Capronsäure gelingt die Acylierung niedrig aktivierter Aromaten in der Gasphase jedoch wieder ausgezeichnet.[112]

Mit Carbonsäurechloriden, wie z.B. Acetyl- oder Benzoylchlorid, gelingt auch in der Flüssigphase die Acylierung wenig aktivierter Aromaten weitaus besser,[113] insbesondere mit Benzoylchlorid, da dieses im Vergleich zum Acetylchlorid weitaus weniger zu Nebenreaktionen neigt.[114] Der Nachteil im Einsatz von Carbonsäurechloriden liegt in der Bildung von Chlorwasserstoff während der Reaktion. Dies führt zur raschen Zersetzung und Strukturumwandlung insbesondere bei aluminiumhaltigen Zeolithen, so daß der Katalysator am Ende zerstört wird.[115]

Aber auch das Nafionharz NR 50 hat sich in der Acylierung von Toluol mit Benzoylchloriden und bei intramolekularen Acylierungen schon bewährt.[116]

2.2. Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid

Die Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid gemäß Reaktionsgleichung 15 dient, aufgrund des angekündigten technischen Einsatz von zeolithischen Katalysatoren, als sehr gute Möglichkeit diese Katalysatoren mit den Nafionmaterialien zu vergleichen.

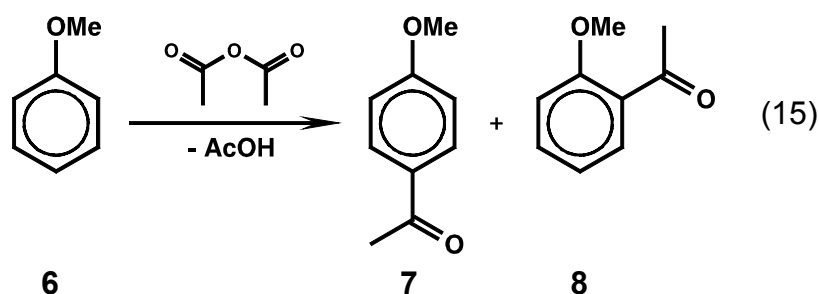


Abbildung 14 zeigt die Versuchsergebnisse der Acylierung bei Temperaturen von 100-150°C mit kompositen Materialien unterschiedlichen Nafiongehalts, sowie zum Vergleich mit einem H-BEA Zeolith. Die Selektivitäten zu den Acylierungsprodukten sind in allen Versuchen größer als 90%, wobei das para-ortho Verhältnis ca. 10 ist. Es zeigt sich, daß unter diesen Reaktionsbedingungen, die kompositen Materialien mit einem Nafiongehalt von 8-40% fast gleiche Umsätze erzielen. Einzig das Material mit

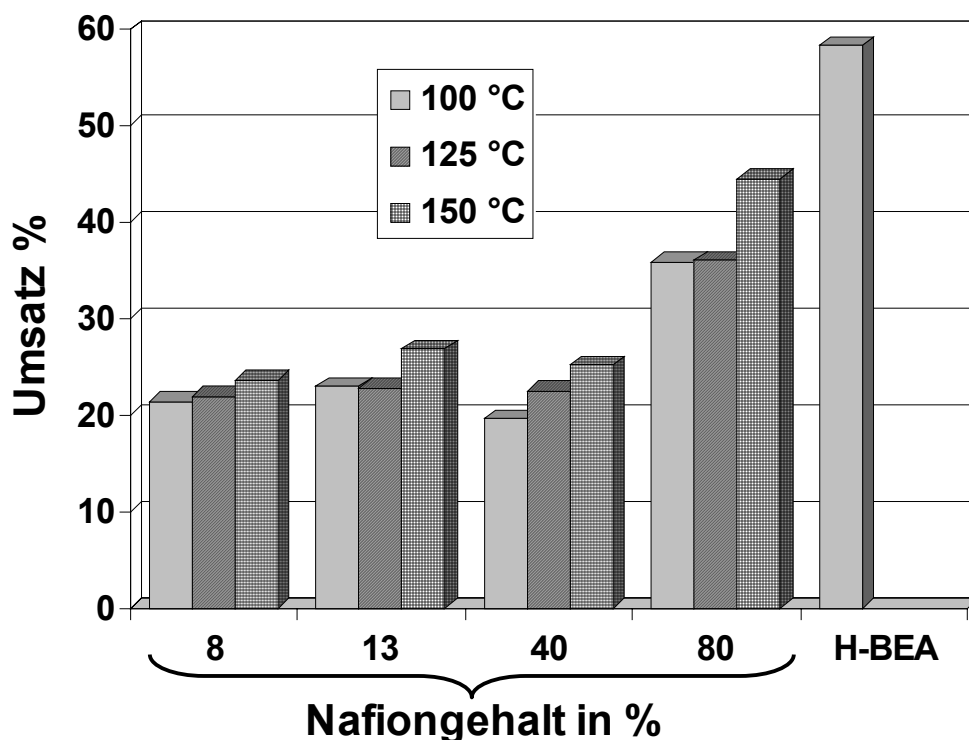


Abbildung 14: Acylierung von **6** mit Essigsäureanhydrid bei verschiedenen Temperaturen; molares Verhältnis **6**:Essigsäureanhydrid=1, 10 Gew.% Katalysator (auf **6** bezogen), t=2 h

80 Gew.% erzielt Umsätze, mit 35% bei 100 und 125°C und 43% bei 150°C, die um 10 bzw. 20 Prozentpunkte höher liegen als die Materialien mit geringerem Nafiongehalt. Der zum Vergleich eingesetzte H-BEA Zeolith zeigt schon bei 100°C eine größere Wirksamkeit und führt zu einer mehr als doppelt so hohen Ausbeute.

Jedoch läßt sich ein geringerer Umsatz nicht unbedingt auf eine niedrigere Aktivität des Katalysators zurückschließen. Falls die Deaktivierungsrate des Katalysators in der Reaktion zu groß ist, kann dies auch zu Umsatzeinbußen führen.

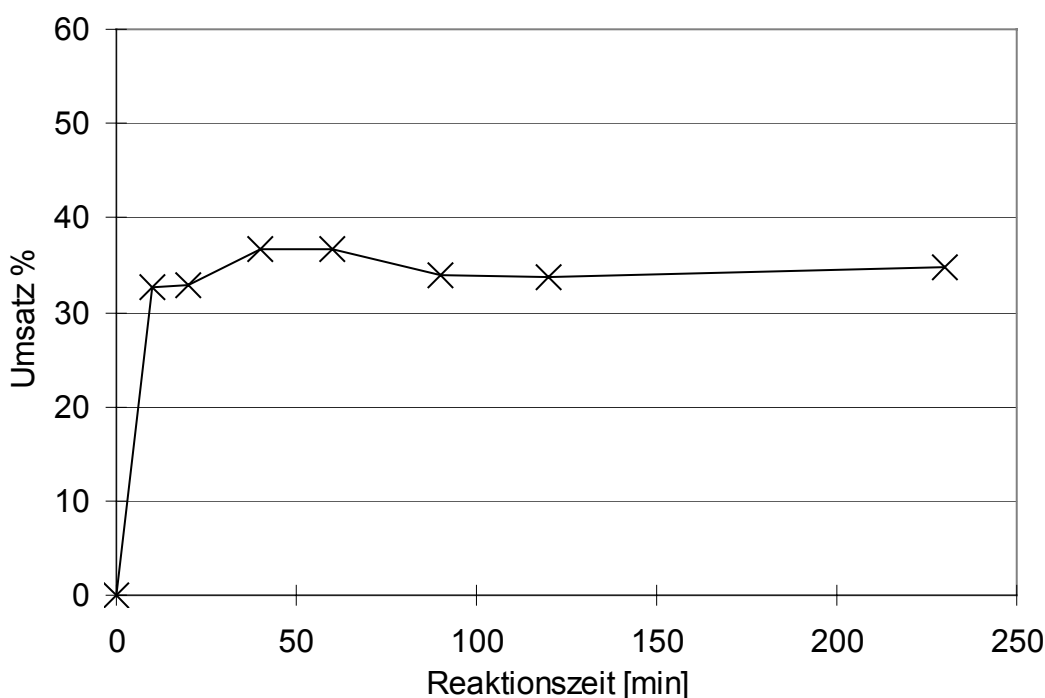


Abbildung 15: Zeitabhängige Acylierung, $T=120^{\circ}\text{C}$, molares Verhältnis
 6:Essigsäureanhydrid=1, 10 Gew.% Katalysator SAC 13 (auf 6 bezogen)

Betrachtet man den Umsatzverlauf bei 120°C während der Reaktion über die Zeit (siehe Abbildung 15), so stellt man fest, daß sich der Umsatz von 33% ab der ersten Probennahme nach 10 Minuten praktisch nicht mehr ändert. Obwohl die Selektivitäten bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen stets größer als 90% betragen, scheint der Katalysator sehr schnell zu deaktivieren.

Um den Umsatz zu erhöhen und eine längere Katalysatorlebenszeit zu erzielen, wurden Versuche mit größeren molaren Verhältnissen von Anisol zu Essigsäureanhydrid durchgeführt. Die Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse mit steigendem Anisol/Essigsäureanhydrid Verhältnis bei 100°C . Es ist deutlich erkennbar, daß bei doppeltem Überschuß unter ansonsten gleichen Bedingungen, der

Umsatz von 23 auf 38% steigt. Bei weiterer Erhöhung des Eduktverhältnisses steigt der Umsatz stetig weiter bis auf 47% bei fünffachem Anisolüberschuß. Das para/ortho Verhältnis im Produktgemisch verändert sich jedoch nur wenig, es bleibt bei ca. 20.

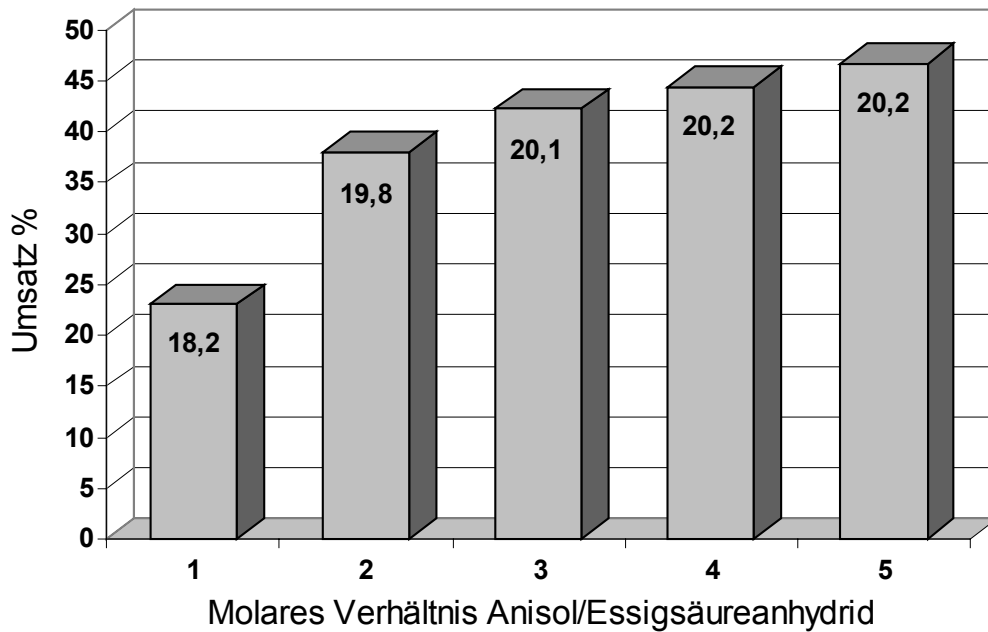


Abbildung 16: Acylierung bei verschiedenen Eduktverhältnissen, $T=100^{\circ}\text{C}$, 10 Gew.% Katalysator SAC 13 (**bezogen auf Essigsäureanhydrid**), Zahlen in den Säulen geben das p/o-Verhältnis im Produktgemisch wieder

Um die Selektivität weiterhin zu steigern und um größere Umsätze zu erzielen, wurden Experimente bei niedrigeren Temperaturen und mit größeren Katalysatormengen

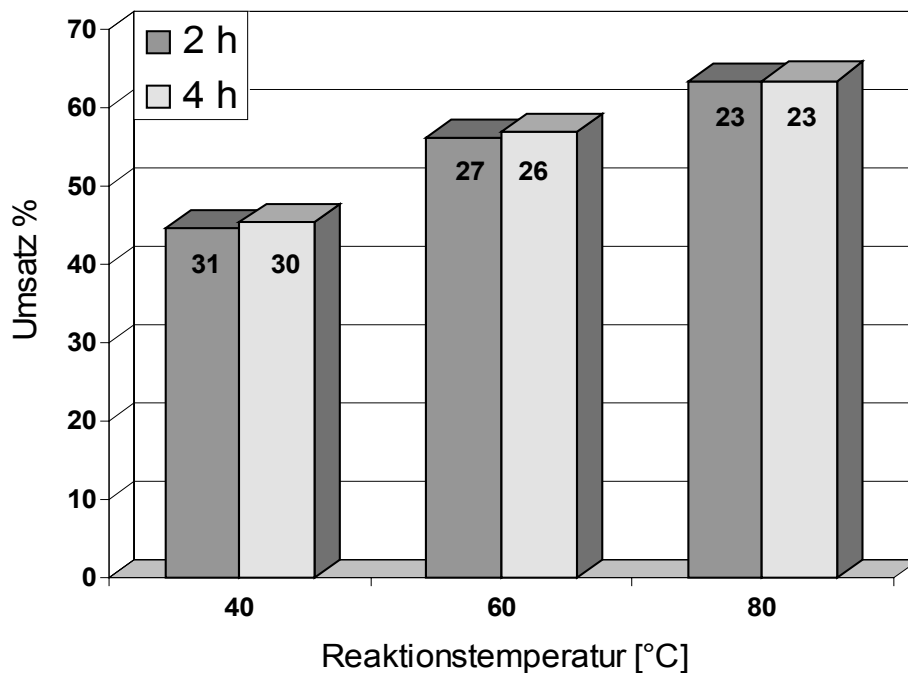


Abbildung 17: Acylierung bei niedrigeren Temperaturen und größeren Katalysatormengen; 6/Essigsäureanhydrid=5, 10 Gew.% Katalysator SAC 13 (**bezogen auf Gesamtlösung**), Zahlen auf den Säulen geben das p/o-Verhältnis im Produktgemisch wieder

durchgeführt. Abbildung 17 zeigt die Versuchsergebnisse bei Reaktionstemperaturen von 40, 60 und 80°C mit Probennahmen nach zwei und vier Stunden Reaktionszeit. Mit steigender Temperatur steigt auch hier wieder der Umsatz, wobei die Selektivität in allen Versuchen über 98% beträgt. Das para/ortho-Verhältnis zeigt sich ebenfalls temperaturabhängig, es fällt von einem Wert von über 30 auf 23 bei einer Reaktionstemperatur von 80°C. Dies läßt auf eine geringere Aktivierungsenergie zum para-Produkt schließen. Trotz der niedrigen Reaktionstemperaturen scheint eine effektive Reaktionszeit von zwei Stunden nicht überschritten zu werden. Es bleibt zu bemerken, daß bei der Reaktionstemperatur von 80°C der Umsatz immerhin 64% beträgt, wobei die Selektivität über 98% ist. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch bei 90°C, wird in der zitierten Literatur mit einem BEA-Zeolith ein Umsatz von 70% und eine Selektivität von >98% angegeben.

Die sehr hohen Selektivitäten bedingen die Frage, ob der Katalysator während der Reaktion noch deaktiviert wird, so daß ein etwaiger erneuter Einsatz des Katalysatormaterials lohnenswert erscheint. Daher wurden Experimente ausgeführt, bei denen der benutzte Katalysator filtriert wird und erneut mit Eduktgemisch versetzt wird. Ein anderes Mal wird der Katalysator nach dem Filtrieren mit Aceton gewaschen, getrocknet und erneut eingesetzt; und ein weiteres Mal wird der Katalysator in halbkonzentrierter Salpetersäure reaktiviert, und vor dem erneuten

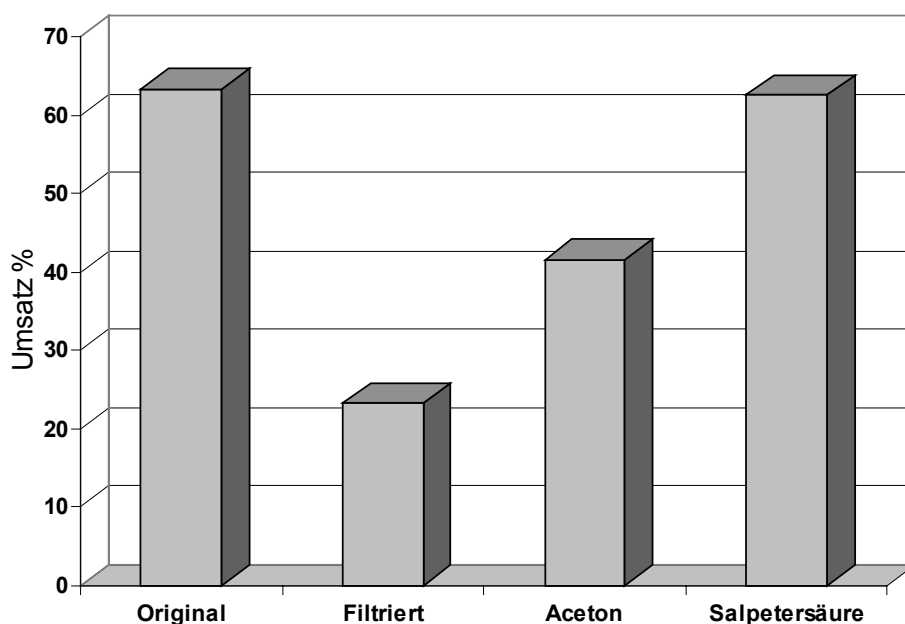


Abbildung 18: Erneuter Einsatz des Katalysators nach unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden, T=80°C, Ansatzverhältnisse siehe Abbildung 17

Einsatz mit Wasser und Aceton gewaschen.

In Abbildung 18 sind die Ergebnisse dieser Versuche im Vergleich zum Originaleinsatz aufgeführt. Er zeigt sich, daß nach einfachem Filtrieren nur noch ein Drittel der ursprünglichen Aktivität vorhanden ist. Die Prozedur mit Aceton führt immerhin schon zu zwei Drittel der ursprünglichen Aktivität und die Reaktivierung mit halbkonzentrierter Salpetersäure reproduziert das originale Ergebnis. Diese Versuche zeigen, daß unter den beschriebenen Bedingungen das Katalysatormaterial zweifelsfrei nicht vollständig deaktiviert ist, dies ist insofern bemerkenswert, da die Reaktionsbedingungen bei weitem nicht optimiert sind. Denn auch bei geringeren Reaktionstemperaturen scheint die effektive Reaktionsdauer unter zwei Stunden zu liegen, so daß nicht nur Optimierungsbedarf sondern auch gute Optimierungsaussichten bestehen. Für die Frage des technischen Einsatzes muß daher die hier festgestellte etwas geringere Aktivität der Nafion/Silica nanokompositen Materialien, im Vergleich zu den industriell eingesetzten H-BEA Zeolithen sowie denen in der Literatur beschriebenen, noch nicht ausschlaggebend sein.

2.3. Acylierung anderer aromatischer Verbindungen mit Essigsäureanhydrid

Nachdem die Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid über Nafion/Silica nanokompositen Materialien recht erfolgreich verlaufen ist, wurden weitere aromatische Verbindungen in der Acylierung mit dem schwachen Acylierungsmittel Essigsäureanhydrid untersucht. Zusammenfassend sind die Ergebnisse in Tabelle 4 dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind bis auf die Reaktionstemperatur konstant. Bei Einsatz von Benzol und Toluol konnte keinerlei Acylierungsprodukt nachgewiesen. Erst im Falle des Isobutylbenzols und etwas weniger deutlich bei Einsatz von o-Xylol sind Spuren des gewünschten Produkts nachgewiesen worden. Bei m-Xylol scheint der induktive Effekt kombiniert mit der meta-Position der Methylgruppen am aromatischen System schließlich genügend Elektronendichte in das aromatische System zu liefern, so daß die elektrophile Substitution unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen merklich stattfinden kann. Im Falle des

Mesitylens ist diese Aktivierung bereits so weit gediehen, daß ein vollständiger Umsatz des Edukts erreicht wird. Eine aufgrund der drei Methylgruppen am Phenylring etwaige sterische Hinderung auf den elektrophilen Angriff spielt offensichtlich keinerlei Rolle.

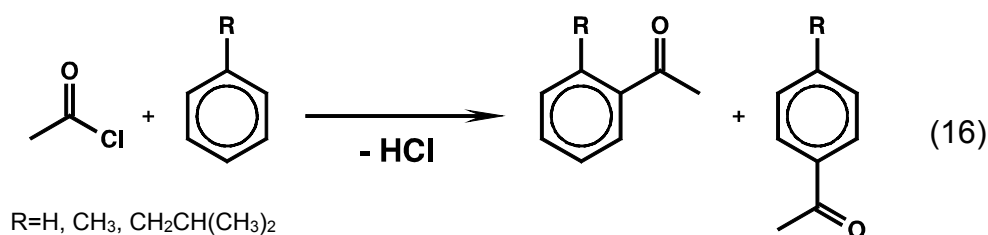
Tabelle 4: Acylierung verschiedener aromatischer Verbindungen mit Essigsäureanhydrid; Aromat im fünffachen Überschuß; 10 Gew.% Katalysator SAC 13, t=2h

Aromat	Reaktionstemperatur [°C]	Ausbeute [%]
Benzol	80	0
Toluol	100	0
Isobutylbenzol	100	<1
o-Xylol	100	1
m-Xylol	100	18
Mesitylen	100	>98
Essigsäurephenylester	100	2
Pivaloylsäurephenylester	100	0

Essigsäurephenylester sowie Pivaloylsäurephenylester werden unter diesen Bedingungen nur in Spuren bzw. gar nicht acyliert. Obwohl diese Moleküle ein Sauerstoffatom am Phenylring aufweisen, scheint die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppe im Ester stark genug, um den Aromaten für eine Acylierung weitgehend zu deaktivieren.

2.4. Acylierung mit Essigsäurechlorid

Da die weniger aktivierten aromatischen Verbindungen mit Essigsäureanhydrid und den auf Nafion basierenden Katalysatoren nur in Spuren oder häufig gar nicht reagiert haben, wurden Untersuchungen mit Essigsäurechlorid, gemäß Reaktionsgleichung 16, als Acylierungsreagenz angestellt.

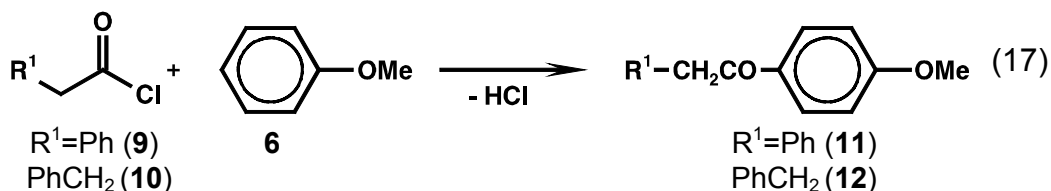


Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bereits im obigen Kapitel beschrieben -fünffacher Überschuß der aromatischen Komponente, 5-10 Gew.% Kompositkatalysator mit verschiedenen Nafiongehalten, Reaktionsdauer im Bereich von 1-18 Stunden und Reaktionstemperaturen von -20 bis 80°C- konnten in keinem Fall weder mehr als nur Spuren der gewünschten Produkte noch andere Nebenprodukte in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Obwohl diese Reaktion mit Trifluormethansulfonsäure, eine dem Nafion ähnliche homogene starke Säure, sehr wohl zu hohen Ausbeuten führt, gelingt diese Acylierung mit auf Nafion basierenden Katalysatoren nicht im geringsten.

Mit Trifluormethansulfonsäure wird das gemischte Anhydrid, welches sich mit dem eingesetzten Acetylchlorid bildet, als eigentliche Acylierungsspezies postuliert.[117] Daß sich ein analoges gemischtes Anhydrid mit Nafion nicht bildet, kann verschiedene Ursachen haben. Die Sulfonsäuregruppen im Nafionharz können auf molekularer Ebene nicht separat betrachtet werden, sondern als Aggregat, so daß ein kovalent gebundenes gemischtes Anhydrid aus sterischen Gründen schwerer auszubilden ist. Weiterhin kann auch eine Mehrfachprotonierung des Essigsäurechlorids zu dessen Spaltung in Chlorwasserstoff und Keten führen.

2.5. Acylierung mit weiteren Carbonsäurechloriden

Die Acylierung von Anisol **5** mit Phenylcarbonsäurechloriden **9**, **10** gemäß der Reaktionsgleichung 17 liefert interessante Ausgangsverbindungen für pharmazeutische Produkte, wie z.B. nichtsteroidale Antiöstrogene für Krebstherapien.[118]



In dieser Versuchsreihe wurden insbesondere das Nafion/Silica komposite Material SAC 13 mit dem zugrunde liegenden reinen Ionenaustauscherharz Nafion NR 50 verglichen. Auf den Einsatz von zeolithischen Materialien wurde verzichtet, da das Carbonsäurechlorid und insbesondere das bei der Reaktion entstehende HCl Aluminiumspezies aus der zeolithischen Struktur löst, somit den Zeolithen zerstören und AlCl_3 als homogenen Katalysator freigeben kann.[119] Ähnliche Gründe widersprechen auch dem Einsatz von Ionenaustauscherharzen auf der Basis Polystyrol-Polydivinylbenzol. Zum einen desulfoniert entstehendes HCl das Harz, zum anderen werden die desulfonierten Positionen von dem Acylierungsreagenz substituiert. Das Harz nimmt also auch in der Nettobilanz an der Reaktion teil.

Für die Acylierung von Aromaten mit Carbonsäurechloriden ist somit die Bandbreite von einsetzbaren stabilen Heterogenkatalysatoren durchaus eingeschränkt. Jedoch können durch die gesteigerte Reaktivität der Carbonsäurehalogenide im Vergleich zu den freien Säuren und Anhydriden alternative Materialien eingesetzt werden. So wird die erfolgreiche Acylierung selbst mit Aktivkohle als Katalysator beschrieben.[109]

In Tabelle 5 sind die Versuchsergebnisse mit SAC 13 und NR 50 als Katalysatoren bei verschiedenen Versuchstemperaturen und verschiedenen Ansatzverhältnissen zwischen Anisol und den Carbonsäurechloriden aufgeführt.

Es zeigt sich erneut, daß das Nafion/Silica komposite Material ein weit größeres Potential als das reine Harz aufweist. Bei Versuchstemperaturen von 60 bis 100°C steigern sich die Umsätze bei der Acylierung von Anisol mit

Phenyllessigsäurechlorid **9** als Reagenz von 46 auf 77%, während im Einsatz von SAC 13 im gleichen Temperaturbereich Umsätze von 71 bis zu 100% erzielt werden. Dabei muß stets beachtet werden, daß im eingesetzten kompositen Material lediglich 13% der Nafionmenge vorliegt. Überraschender steigt die Selektivität zu dem gewünschten Produkt **11** in beiden Versuchsreihen mit steigender Versuchstemperatur und Umsatz. Eine Erklärung findet sich bei genauerer Betrachtung der Nebenreaktionen (Reaktionsgleichung 18,19). Bei kleineren Reaktionstemperaturen finden sich sowohl

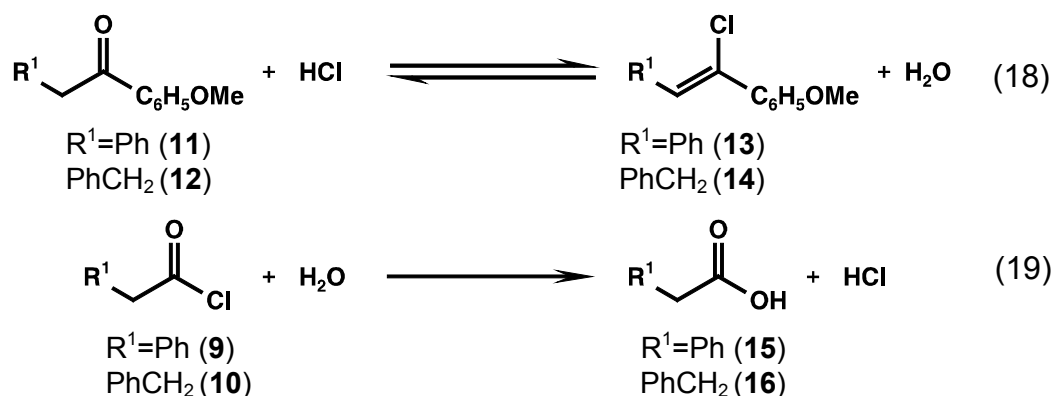
Tabelle 5 Acylierung von Anisol mit **9**, **10** über Nafionharz NR 50 und SAC 13; der Überschuß Anisol beträgt 4 und 8, t=2h

Nr.	Säure- chlorid	Temperatur [°C]	Ansatz 6 : 9,(10)	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität 11 12
1	8	60	4	NR 50	46	77
2	8	80	4	NR 50	68	87
3	8	100	4	NR 50	77	89
4	8	100	8	NR 50	60	97
5	8	60	4	SAC 13	71	81
6	8	80	4	SAC 13	89	86
7	8	100	4	SAC 13	100	85
8	8	100	8	SAC 13	100	97
9	9	60	4	NR 50	43	72
10	9	80	4	NR 50	62	77
11	9	100	4	NR 50	69	81
12	9	100	8	NR 50	54	94
13	9	60	4	SAC 13	61	78
14	9	80	4	SAC 13	85	86
15	9	100	4	SAC 13	99	85
16	9	100	8	SAC 13	100	98

die freien Säuren, Phenyllessigsäure **15** und Phenylpropionsäure **16**, als auch die Vinylchloride **13**, **14**. in der Reaktionslösung. Unter wasserfreien Bedingungen wird das Wasser aus der Gleichgewichtsreaktion durch die irreversible Hydrolyse der Carbonsäurechloride **9**, **10** entfernt. Als Resultat finden sich im Produktgemisch die Kondensationsprodukte **13**, **14**, obgleich sich das Gleichgewicht unter wasserhaltigen Bedingungen weit auf der linken Seite befindet.

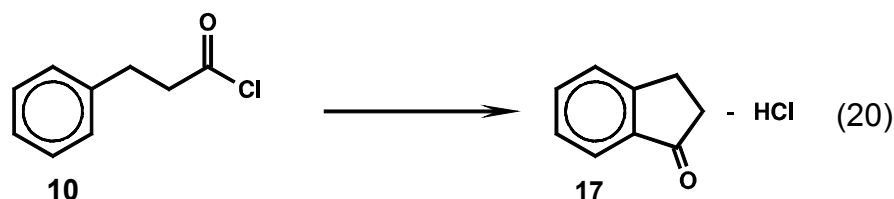
Bei einer Reaktionstemperaturerhöhung jedoch, wird die Löslichkeit von HCl in der Reaktionslösung stark verringert, so daß dieses aus dem offenen System ausgetrieben

wird und für die Kondensation nicht mehr zur Verfügung steht. Im Endeffekt führt dies schließlich zu einer erhöhten Selektivität zu den gewünschten Produkten **10**, **11**.



Doch selbst bei einer Reaktionstemperatur von 100°C entsteht immer noch ein geringer Anteil der kondensierten Produkte. Mit Verdoppelung der Aromatenmenge im Ausgangsgemisch zur weiteren Unterdrückung der Kondensation wurde eine zusätzliche Selektivitätssteigerung angestrebt. In den Versuchsnummern 4, 8, 12, 16, der Tabelle 4 sind die Ergebnisse dargestellt. In allen Fällen liegen nun die Selektivitäten zu den gewünschten Produkten bei mehr als 94%. Zusätzlich zeigt sich, daß im Falle der kompositen Materialien der Umsatz nach gleicher Reaktionszeit durch die Verdünnung nicht beeinflusst wird, während im Falle des reinen Harzes Umsatzrückgänge von 15-17% zu vermerken sind. Obwohl keinerlei detaillierten kinetischen Studien in dieser Reaktion durchgeführt worden sind, läßt sich hier wieder einmal zweifelsohne feststellen, daß die Aktivität der kompositen Materialien im Vergleich zum ursprünglichem Harz stark gesteigert ist.

Neben den in den Reaktionsgleichungen 18 und 19 aufgeführten Verbindungen konnten weitere Nebenprodukte nur in Spuren detektiert werden. Dies ist insbesondere überraschend, da für Phenylpropionsäurechlorid bekannt ist, das es gemäß Reaktion 20 unter homogener Aluminiumchloridkatalyse, selbst in Anwesenheit weiterer aromatischer Verbindungen, als Hauptprodukt das Indanon **17** liefert. Augenfällig findet diese Reaktion unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bei Nafionkatalyse eine nur sehr untergeordnete Bedeutung.



Es zeigt sich hier wieder einmal, daß insbesondere die Nafion/Silica kompositen Katalysatoren, sehr wohl auch in Anbetracht der Aktivität, echte Alternativen zu den homogenen traditionellen Katalysatoren sind. Aufgrund der hohen erzielten Ausbeuten stellt sich nun die Frage, ob mit den eingesetzten Carbonsäurechloriden auch im Vergleich zu Anisol weniger aktivierte Aromaten acylierbar sind.

Tabelle 6 zeigt die erzielten Ausbeuten im Einsatz von Toluol, o- und m-Xylol. Die Reaktionsbedingungen sind die gleichen wie in den Versuchsnummern 4, 8, 12, 16, der Tabelle 4. Hier wird sehr deutlich, daß es hier erstmals gelingt mit einem kompositen Material Toluol in einer Ausbeute von 7% in weitaus mehr als nur Spuren zu acylieren. Mit mehrfach alkylierten Aromaten wie o- und m-Xylol werden Ausbeuten von 37 und 58% erzielt. Dies ist um so mehr bemerkenswert, da in allen Fällen die Selektivitäten über 97% betragen. Schließlich sei auch hier bemerkt, daß in dieser Versuchsreihe die Ergebnisse mit großer Wahrscheinlichkeit noch verbessert werden können, da einige Parameter, wie z.B. Reaktionszeit, Lösungsmittel und Katalysatormenge bei weitem noch nicht optimiert sind.

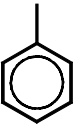
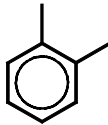
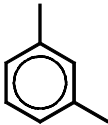
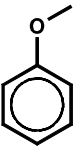
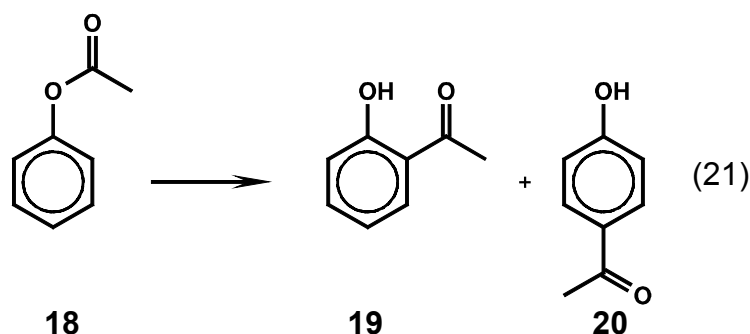
				
Ausbeute [%]	NR 50	<1	10	26
	SAC 13	7	37	58
				59

Tabelle 6: Acylierung verschiedener Aromaten mit **10**, Selektivität >97%
 Reaktionsbedingungen: 2,5 g **10**, 20g Aromat, 0,5g Katalysator SAC 13,
 T=100°C, t=2h

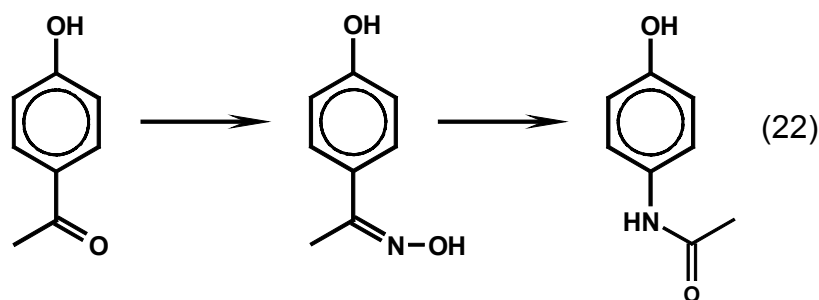
2.6. Die Fries Umlagerung

2.6.1. Einleitung

Die Fries Umlagerung ist eine Variante der Friedel-Crafts Acylierungsreaktion und wurde gegen Anfang dieses Jahrhunderts entdeckt.[120] Gemäß dem Reaktionsgleichung 21 geht man in dieser Reaktion von Carbonsäureestern mit aromatischen Alkoholkomponenten aus. Man erhält als Grundkörper hydroxylsubstituierte acylierte aromatische Verbindungen, die hervorragende Ausgangskörper für eine ganze Reihe verschiedener Synthesen sind.[121]. Die eingesetzten Katalysatoren in dieser Reaktion sind dieselben wie bei der klassischen Friedel-Crafts Acylierung und sind in Kapitel C 2. beschrieben.[122]



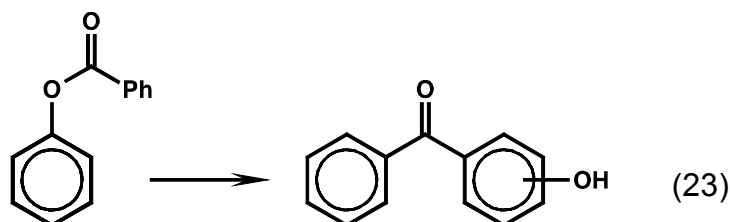
Eine bekannte technische Anwendung dieser Reaktion findet man in der Synthese von Acetaminophenol, besser bekannt unter den Produktnamen Acetaminophen oder Paracetamol. Ausgehend von Essigsäurephenylester gelangt man bei ca. 70°C in HF als Lösungsmittel und Katalysator in Ausbeuten von mehr als 90% zu den Produktisomeren, welche in einem para/ortho-Verhältnis von mehr als neun zu eins vorliegen.[123]



Das para-Isomere **20** wird nach einer Ammonoxidation gemäß einer Beckmann Umlagerung schließlich zu dem gewünschten Produkt umgesetzt (Reaktionsgleichung 22). Sowohl für die Ammonoxidation als auch für die Beckmann

Umlagerung liegen bereits geschützte Verfahren vor, die diese Schritte heterogen katalysiert ganz ausgezeichnet durchführen lassen. Bis zu dem heutigen Zeitpunkt wird die Fries Umlagerung in technischen Prozessen noch homogen katalysiert durchgeführt. Es wurde offensichtlich noch kein alternatives heterogen katalysiertes Verfahren entwickelt, welches mit dem konventionellen in HF durchgeführten Prozeß konkurrieren kann, trotz der äußerst bedenklichen Nachteile von HF als Lösungsmittel und Katalysator, insbesondere in Anbetracht der sehr hohen Korrosivität und Toxizität.[124]

Zum einen mangelt es vielen heterogenen Katalysatoren an ausreichender Aktivität, zum anderen weisen die wenigen aktiveren Materialien unbefriedigende Selektivitäten von selten über 50% auf. Überdies sind die Standzeiten von sehr unbefriedigender Kürze.[125] Dagegen verläuft die Umlagerung von aromatischen Carbonsäureestern zu hydroxylsubstituierten Benzophenonen heterogen katalysiert weitaus selektiver (Reaktionsgleichung 23). Mit Nafion als Katalysator können in guten Ausbeuten ein ganze Reihe verschiedener Benzophenone dargestellt werden.[126] Aber auch Zeolithe sind vielversprechende Kandidaten für eine erfolgreiche Katalyse dieser Ausgangsmaterialien.[127]



Der Mechanismus der Fries Umlagerung ist im einzelnen bis heute nicht vollständig geklärt.[128] Die Molekularitäten der Reaktion zu dem ortho bzw. para-Isomeren Produkt sind in der Regel nicht die gleichen und zum anderen scheinen sie von einer ganzen Reihe verschiedener Parametern abzuhängen.[129] So haben schon geringfügige Derivatisierungen des Ausgangsprodukts einen sehr großen Einfluß auf den letztendlichen Reaktionsmechanismus. Untersuchungen mit Trifluormethansulfonsäure, ein homogenes Analogon zu Nafion, zeigen daß, zumindest die Bildung von Hydroxyarylketonen aus aromatischen Carbonsäureestern reversibel ist,[130] wohingegen die Bildung von Hydroxyacetophenonen aus aliphatischen Carbonsäureestern irreversibel zu sein scheint.[131] Im Falle des

Essigsäurephenylesters gibt es in der Literatur zumindest die weitgehende Übereinstimmung, daß das thermodynamisch stabilere orthoisomere Produkt **19** in einer intramolekularen Reaktion entsteht, währenddessen das kinetisch kontrollierte Paraisomer **20** in einer intramolekularen Reaktion gebildet wird. Der Übergangszustand zu dem paraisomeren Produkt scheint zudem polarer zu sein, da mit steigender Polarität des Lösungsmittels, das Paraprodukt überwiegt.

2.6.2. Fries Umlagerung von Phenylacetat

Die ersten Arbeiten mit Nafion/Silica Katalysatoren bestätigen die aus der Literatur bekannten Erkenntnisse. Die Katalysatoren stellen sich zwar als aktiv heraus, doch ist die Selektivität auch hier selten größer als 50%.

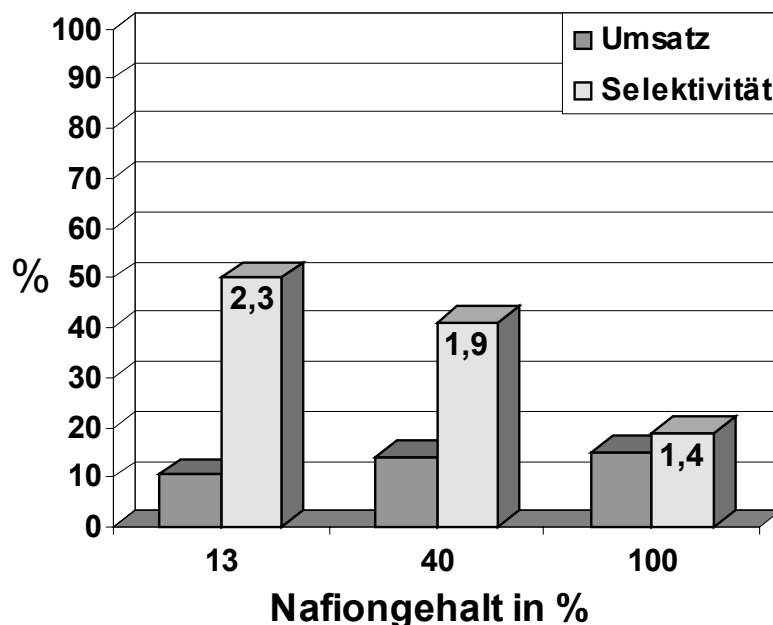
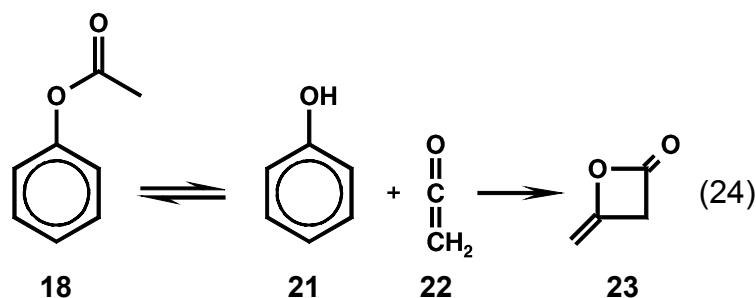


Abbildung 19: Fries Umlagerung von Phenylacetat mit verschiedenen Nafionkatalysatoren in Cumol, $T=150^{\circ}\text{C}$, $t=18\text{h}$, 40g Cumol, 10g **18**, 1g Katalysator, Zahlen auf den Säulen entsprechen dem Verhältnis **20:19**

In Abbildung 19 sind Versuche dargestellt in denen Cumol als Lösungsmittel benutzt worden ist. Offensichtlich ist hier, daß die Nafion/Silica Materialien weitaus aktiver als das ursprüngliche Material sind, sofern man bei der Katalysatorbeladung den Nafionanteil im Material berücksichtigt. So liegen in dem Experiment mit dem 13%igen Katalysator SAC 13 in der Reaktionslösung auch nur 13% des Säuregruppen vor.



Als Hauptnebenprodukt wird Phenol gefunden. Dieses kann gemäß dem Reaktionsgleichung 24 durch eine Esterspaltung oder Deacylierung am stark sauren

Katalysator entstehen, in beiden Fällen entsteht hochreaktives Keten **22**.^[132] Während die Esterspaltung an sich noch reversibel ist, kann das entstehende Keten jedoch irreversibel zu zahlreichen anderen Produkten weiterreagieren. Als Beispiel ist hier das Diketen **23** aufgezeichnet, da dieses in situ nachgewiesen werden konnte. Zur Selektivitätssteigerung galt es nun diese ungewünschte Nebenreaktion zu unterdrücken bzw. die gewünschte Reaktion zu beschleunigen.

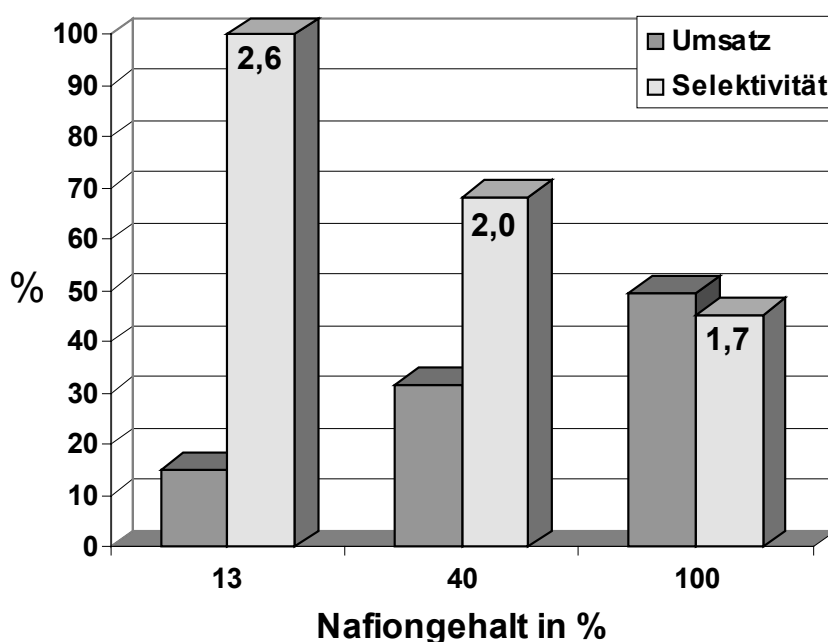


Abbildung 20: Fries Umlagerung von Phenylacetat mit verschiedenen Nafionkatalysatoren in Phenol, $T=200^{\circ}\text{C}$, $t=18\text{h}$, 90g Phenol, 10g **18**, 1g Katalysator, Zahlen auf den Säulen entsprechen dem Verhältnis **20:19**

Um das Esterspaltungs- oder das Deacylierungsgleichgewicht zurückzudrängen, muß Phenol im großen Überschuß also in der Funktion als Lösungsmittel dazugegeben werden. Es zeigt sich dann tatsächlich, daß die Selektivität zu den acylierten Produkten beträchtlich zu steigern ist. Abbildung 20 zeigt Versuche mit Phenol als Lösungsmittel. Bei allen benutzten Nafion haltigen Katalysatoren hat sich die Selektivität als auch der Umsatz im Durchschnitt verdoppelt. So erreicht der 13 Gew.% Nafion/Silica-Katalysator unter diesen Bedingungen bei einem Umsatz von 15% eine Selektivität von nahezu 100%. Die erhöhte Selektivität scheint auch mit einer Unterdrückung derjenigen Nebenreaktionen einherzugehen, welche für eine Katalysatordeaktivierung verantwortlich sind, da im gleichen Maße die Umsätze über allen eingesetzten Katalysatoren gestiegen ist. Zusätzlich ist das para/ortho-Verhältnis

in Phenol bis zu dreimal größer als in Cumol als Lösungsmittel, da es ein weitaus größere Polarität aufweist.[133]

Daß mit Phenol als Lösungsmittel und den Nafion/Silica-Katalysatoren auch große Umsätze erreicht werden können zeigt Abbildung 21. Bei einer Katalysatorbeladung von 45 Gew.% auf das eingesetzte Edukt werden mit dem 13%igen Katalysator mehr als 60% Umsatz bei einer immer noch hohen Selektivität von ca. 85% erzielt.

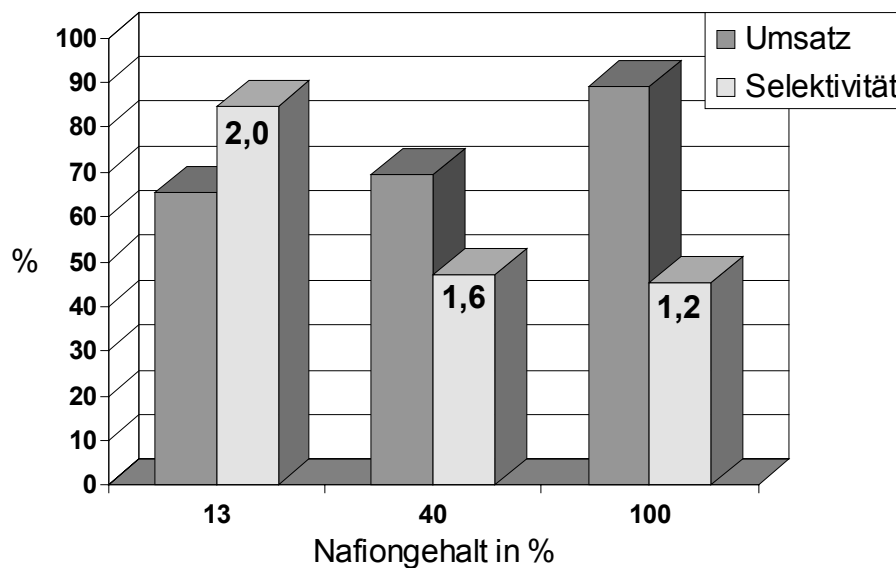
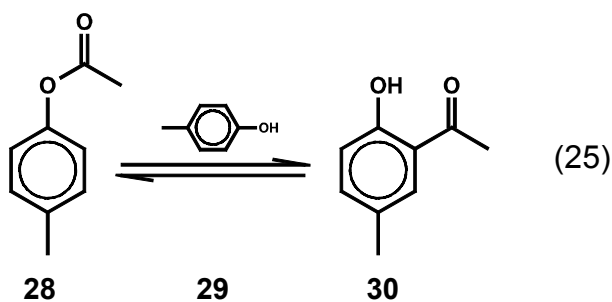
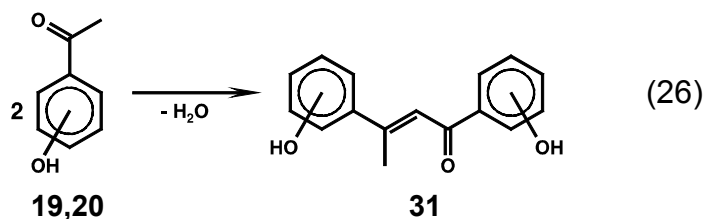


Abbildung 21: Fries Umlagerung von Phenylacetat mit großem Überschuß Phenol, T=200°C, t=18h, 40g Phenol, 10g **18**, 4,5g Katalysator, Zahlen auf den Säulen entsprechen dem Verhältnis **20:19**

Weiterhin konnte auch gezeigt werden, daß diese Selektivitätssteigerung auf andere Ausgangsprodukte übertragbar ist. Mit Essigsäure(para)kresylester **27** erhält man in para-Kresol **28** als Lösungsmittel weitaus größere Selektivitäten als in alternativen Lösungsmitteln.



Jedoch deaktiviert der Katalysator weiterhin, trotz gesteigerter Gesamtselektivität. Wie schon zuvor gezeigt werden konnte, zersetzt sich das parasubstituierte Produkt **20** auf dem Katalysator, während das ortho-substituierte weitgehend stabil ist.[92] Ferner können die Produkte in einer Aldolkondensation zu einem β -Methylchalcon (1,3-Di-(4-hydroxyphenyl)but-2-enon) **31** reagieren, das auf dem Katalysator zu noch größeren Aggregaten kondensieren kann (Reaktionsgleichung 26).[134]



Es liegt die Vermutung nahe, daß zwischen den beiden Produktisomeren **19**, **20** kein direktes Gleichgewicht besteht und die Umwandlungen ineinander stets das Eduktmolekül **18** mit einbeziehen.

Einen genaueren Aufschluß gibt die zeitliche Beobachtung der Reaktion.

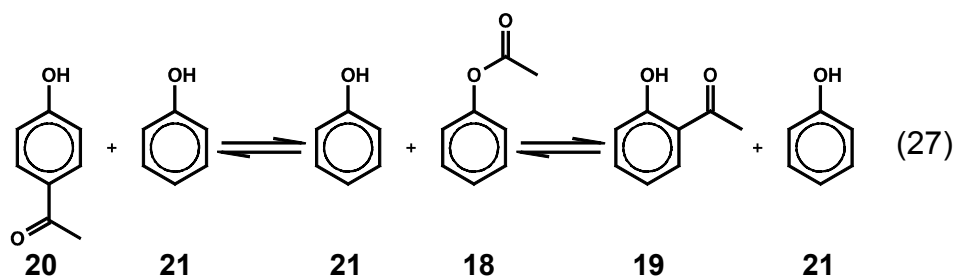


Abbildung 22 zeigt den Umsatz- und Selektivitätsverlauf einer Fries Umlagerung über die Reaktionsdauer mit einem 13% Nafion enthaltenem Katalysator und mit einem fünffachen Überschuß an Phenol als Lösungsmittel. Die relativ große Menge Katalysator wurde mit Bedacht gewählt, um ausreichende Endumsätze zu erreichen. Der Umsatz steigt innerhalb von 11 Stunden relativ zügig auf 37% und endet bei 42% nach 75 Stunden Reaktionszeit. Die Gesamtselektivität fällt von fast 90% auf den Endwert von 43%. Im gleichen Maße wie die Gesamtselektivität fällt auch das para/ortho-Verhältnis im Produktgemisch von 2,9 auf 2,1, so daß hier wiederum bestätigt wird, daß die Gesamtselektivitätseinbußen maßgeblich von der relativen Instabilität des parasubstituiertem Produkts auf dem Katalysator herrühren.

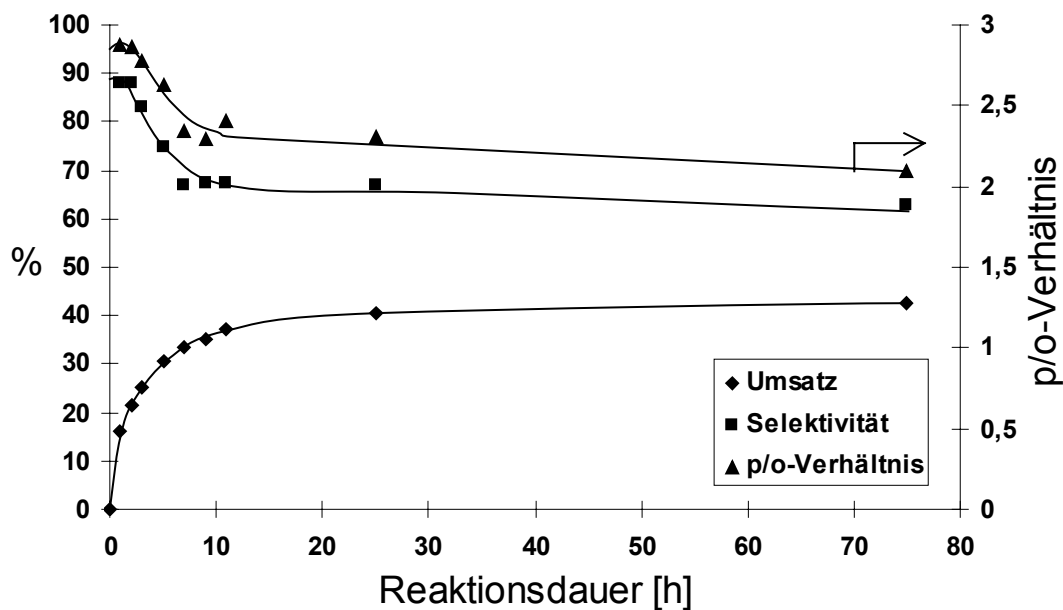


Abbildung 22: Umsatz-Zeitverlauf der Fries Umlagerung von Phenylacetat; 34 Gew.% SAC 13 auf 18; T=150 °C; Phenol:Phenylacetat = 5:1

Setzt man unter den gleichen Reaktionsbedingungen einen 8% nafionhaltigen Katalysator in einer Menge ein, die dem 13%igen Material entspricht, so erhält man Umsatz- und Selektivitätskurven, gemäß Abbildung 23. Der Umsatz ist nun etwas erhöht, nach 11 Stunden beträgt dieser 46% und endet nach 75 Stunden bei 49%. Der Selektivitätsverlauf zeigt sich dem in Abbildung 22 sehr ähnlich. Die Gesamtselektivität liegt zu Anfang bei ca. 80% und fällt zum Ende der Versuchszeit auf 61%. Wiederum zeigt sich, daß die Gesamtselektivität maßgeblich durch die größere Instabilität des parasubstituiertem Produkt 20 geprägt ist. Somit zeigt sich

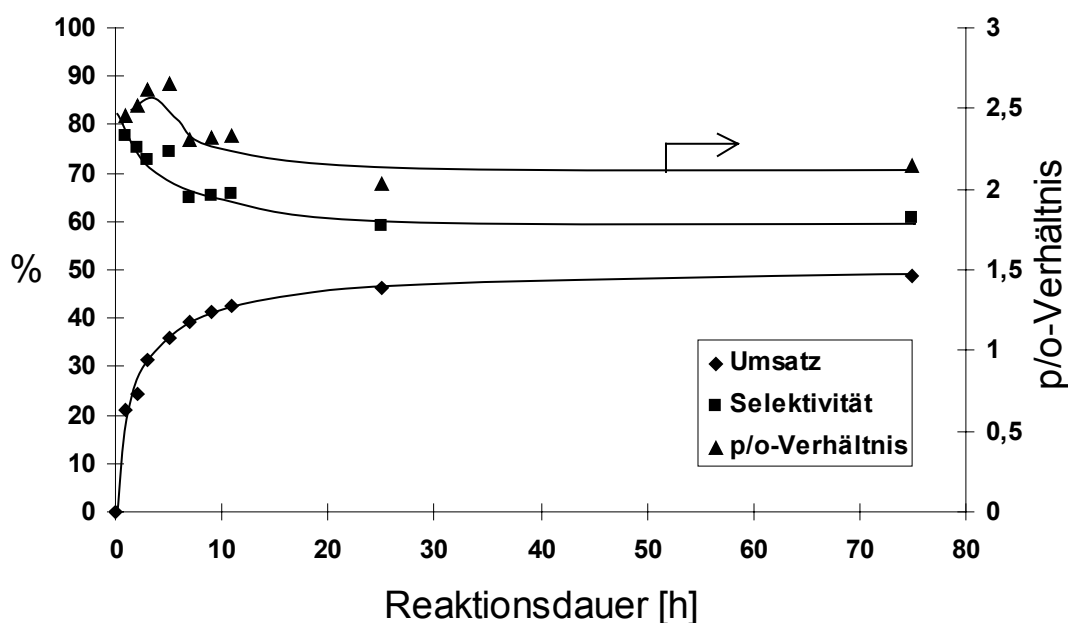


Abbildung 23: Umsatz-Zeitverlauf der Fries Umlagerung von Phenylacetat; 34 Gew.% SAC 8 auf 18; T=150 °C; Phenol:Phenylacetat = 5:1

natürlich die Gesamtselektivität und auch das para/ortho-Verhältnis stark vom Umsatz abhängig.

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 23 fällt auf, daß zu Beginn der Reaktion, die Werte für das para/ortho-Verhältnis ansteigen, um im Meßpunkt nach fünfstündiger Versuchszeit ein Maximum zu durchlaufen. Jedoch kann dies nicht als Hinweis dafür dienen, daß es sich hier um eine Konsekutivreaktion handelt. Die Genauigkeit der Messung ist dafür nicht ausreichend. Dies liegt zum einen in der gaschromatographischen Analytik der Proben, zum anderen konnte aufgrund der großen Katalysatormengen im Reaktionsgemisch keine zügige Probenentnahme und Probentrennung vom Katalysator vorgenommen werden.

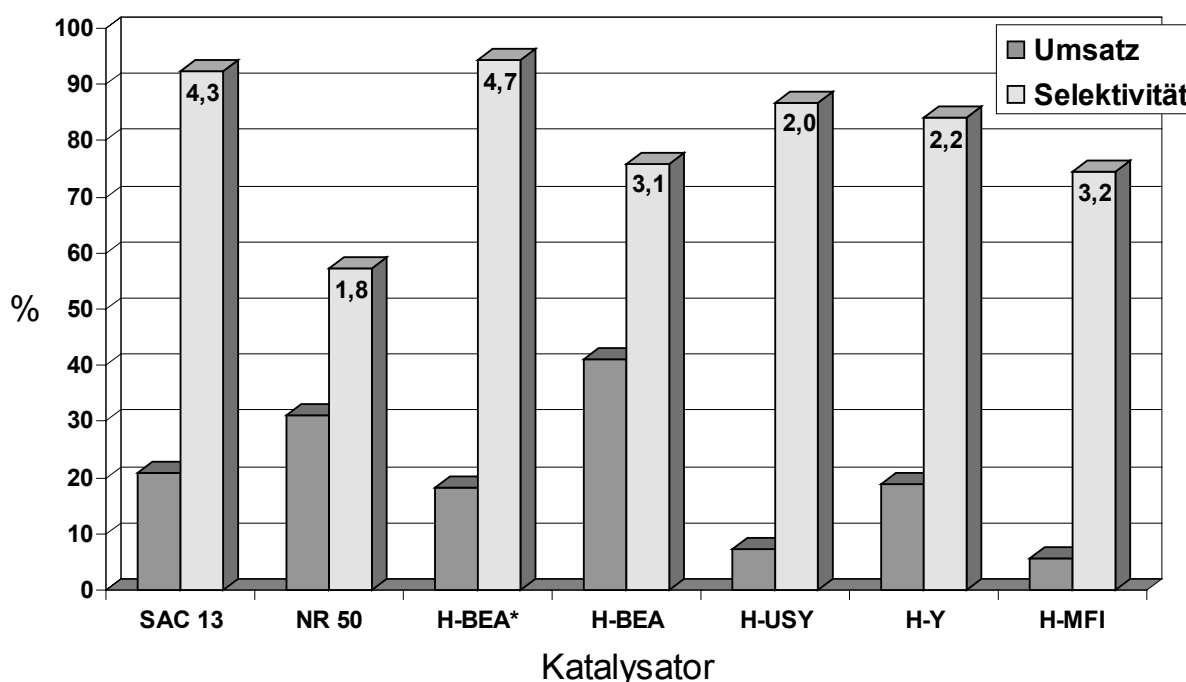


Abbildung 24: Fries Umlagerung von Phenylacetat mit Nafion und zeolithischen Katalysatoren in Phenol, T=150°C, t=18h, 40g Phenol, 10g **18**, 1(0,5*)g Katalysator

Um das Potential der Nafion/Silica-Katalysatoren im Vergleich zu anderen Materialien genauer zu erörtern und um die Unabhängigkeit des Selektivitätseffekts des Phenols als Lösungsmittel vom Katalysatormaterial zu untermauern, wurden zum Vergleich Experimente mit zeolithischen Katalysatoren durchgeführt. Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse, die mit Phenol nun wiederum im zehnfachen Überschuß als Lösungsmittel, über verschiedenen Katalysatoren erzielt worden sind.

Über allen zeolithischen Katalysatoren werden hohe Selektivitäten von 75-95% erreicht. Am aktivsten zeigt sich hier ein H-BEA Zeolith mit einem Umsatz von 41% bei einer Selektivität von 76%. Da die Selektivität durchaus vom Umsatz abhängt, wurde in diesem Diagramm ein Experiment mit der halben Katalysatormenge H-BEA ergänzt (gekennzeichnet mit H-BEA*). Im Einsatz der geringeren Zeolithmenge werden nur noch 18% des Edukts umgesetzt, nun jedoch bei einer Selektivität von 94%. Interessanterweise gestaltet sich auch hier das para/ortho- Verhältnis im Produktgemisch nicht nur abhängig vom Umsatz sondern auch katalysatorstrukturabhängig. Im Falle des H-BEA Zeolithen fällt das para/ortho-Verhältnis von 4,7 auf 3,1 bei einem Umsatzzanstieg von 18 auf 41%. Wie schon zuvor festgestellt werden konnte, ist das paraorientierte Produkt kinetisch und das orthoorientierte thermodynamisch kontrolliert. Mit einem Zeolithen der Faujasitstruktur, H-Y, wird ein etwas geringerer Umsatz und auch eine etwas schlechtere Selektivität als mit dem nafionhaltigem Material erzielt. Eine dealuminierte Form dieses Zeolithen, H-USY, führt nur noch zu geringen Umsätzen von unter 8%. Es ist bekannt, daß eine Dealuminierung zwar die Brønsted-säurezentren des Zeolithen verstärken, jedoch die Gesamtzahl der Säurezentren wird auch stark gemindert. Insgesamt findet man über beide eingesetzte Zeolithe mit Faujasitstruktur, H-Y und H-USY, trotz der geringen Umsätze auch kleinere para/ortho-Verhältnisse in den Produktgemischen. Hier scheint die Selektivität weniger von Säurestärke beeinflusst zu werden, sondern maßgeblich von strukturelevanten Faktoren des Katalysatormaterials. Mit einem H-MFI als Katalysator erreicht man ähnlich geringe Umsätze wie mit dem H-USY, jedoch ist das para/ortho-Verhältnis 3,2 statt 2,2. Einschränkend muß hier aber vermerkt werden, daß diese Ergebnisse lediglich als erste Anhaltspunkte dienen können, da eine viel zu geringe Anzahl verschiedener Zeolithe eingesetzt wurden. Festzuhalten bleibt jedoch, daß mit dem Einsatz alternativer katalytischer Materialien, der generelle Selektivitätssteigerungseffekt durch den Einsatz von Phenol als Lösungsmittel eindeutig bestätigt wird.

2.6.3. Kontinuierliche Fries Umlagerung

Da mindestens eines der Produkte auf dem Katalysator nicht stabil ist und deacyliert wird, wurden Experimente mit kontinuierlicher Reaktionsführung ausgeführt. Die bereits früher untersuchte kontinuierliche Fries Umlagerung von Phenylacetat in der Gasphase bei Reaktionstemperaturen von 200-350°C wird zwar zunehmend selektiver sobald Phenol als Lösungsmittel zugegen ist, jedoch ist die Deaktivierung sehr schnell. Daher wurde nunmehr eine kontinuierliche Reaktionsführung bei niedrigeren Temperaturen angestrebt, was zur Folge hat, daß alle Reaktanden in der Flüssigphase vorliegen. Abbildung 25 zeigt die Ergebnisse einer kontinuierlichen Flüssigphasenumlagerung bei einer Reaktionstemperatur von 150°C. Das Edukt Phenylacetat wurde in einem Gemisch aus einem Gewichtsteil Sulfolan und zwei Gewichtsteilen Phenol gelöst. Bei Raumtemperatur ist sowohl Phenol als auch Sulfolan noch fest, deren Gemisch mit der Zugabe des Edukts führt jedoch zu einer flüssigen Lösung. Das Sulfolan wurde aus zwei Gründen zu der Eduktlösung gegeben. Zum einen sind Mischungen von wasserfreiem Phenol und Phenylacetat in einem Gewichtsverhältnis größer 3 nicht vollständig flüssig, in der Lösung sind stets lange Phenolnadeln vorhanden, welche zu Verstopfungen der Pumpe führen. Zum anderen ist Sulfolan ein sehr polares Lösungsmittel, welches eine etwaige Deaktivierung der sehr polaren Katalysatoroberfläche vermindern sollte. Die Ergebnisse in Abbildung 25 bestätigen diese Annahme jedoch nicht.

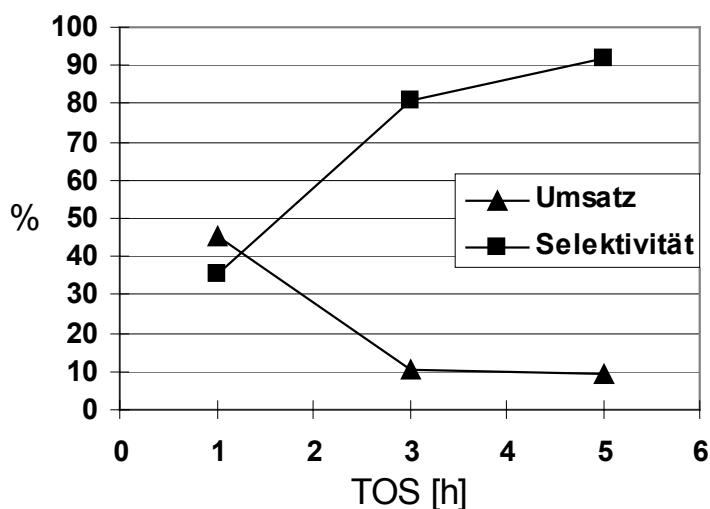


Abbildung 25: Kontinuierliche Fries Umlagerung; 2,0g SAC 13, Konzentration 10 Gew.% **18** in Phenol/Sulfolan=2/1; T=150 °C; WHSV=1,2 h⁻¹, p/o=2,4

Die nach einer, dreien und fünf Stunden Versuchszeit (TOS) entnommen Proben zeigen, daß der Katalysator deutlich deaktiviert. Nach einer Stunde wird noch ein Umsatz von 45% erzielt, welcher aber nach drei Stunden auf 10% zurückgeht. Die Selektivität erhöht sich stark von anfänglich 35% auf 82% nach drei und 92% nach fünf Stunden.

Dies bestätigt, daß mit steigendem Umsatz die Selektivität ab- bzw. mit fallendem Umsatz zunimmt. Um den starken Umsatzrückgang zu vermindern, wurde das nächste Experiment bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur von 125°C durchgeführt. Zusätzlich wurde der Anteil von Phenol in der Eduktlösung erhöht. Das Gewichtsverhältnis von Phenol zu Sulfolan beträgt in dem in Abbildung 26 dargestellten Versuch 7:2. Wiederum fällt der Umsatz von anfänglich 25% nach einer Stunde auf unter 10% nach fünf Stunden. Die Selektivität steigt wie zuvor von anfänglich 50% auf 76% nach fünf Stunden. Die Temperaturniedrigung führt zwar zu geringeren Umsätzen und höheren Anfangsselektivitäten, jedoch scheint die Deaktivierung des Katalysators nicht nachhaltig vermindert worden zu sein.

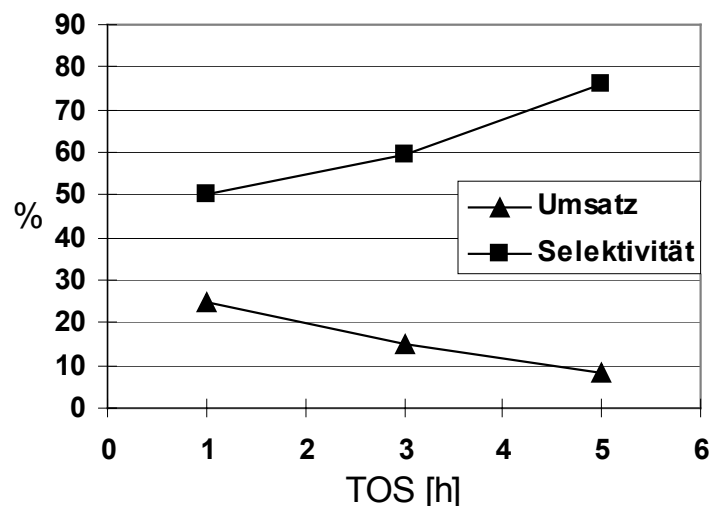


Abbildung 26: Kontinuierliche Fries Umlagerung; 2,0g SAC 13, Konzentration 10 Gew.% 18 in Phenol/Sulfolane=7/2; T=125 °C; WHSV=1,2 h⁻¹, p/o=2,6

Um die Deaktivierung effektiv zu mindern, wurde auf den weiteren Einsatz von Sulfolan verzichtet und das Edukt zu 10 Gew.% in Phenol gelöst. Da wie schon erwähnt dieses Gemisch bei Raumtemperatur nicht vollständig flüssig ist, wurde es in einem Vorratsgefäß auf 60°C erwärmt und mit einer nunmehr von außen beheizbaren Membranpumpe in den Reaktor gefördert. Die in der Abbildung 27 dargestellten

Versuchsergebnisse wurden mit einem SAC 8 Katalysator erzielt. Die Belastung wurde im Vergleich zu den vorherigen Versuchen erhöht, um die Verweilzeit der Eduktlösung im Reaktorraum zu verkürzen.

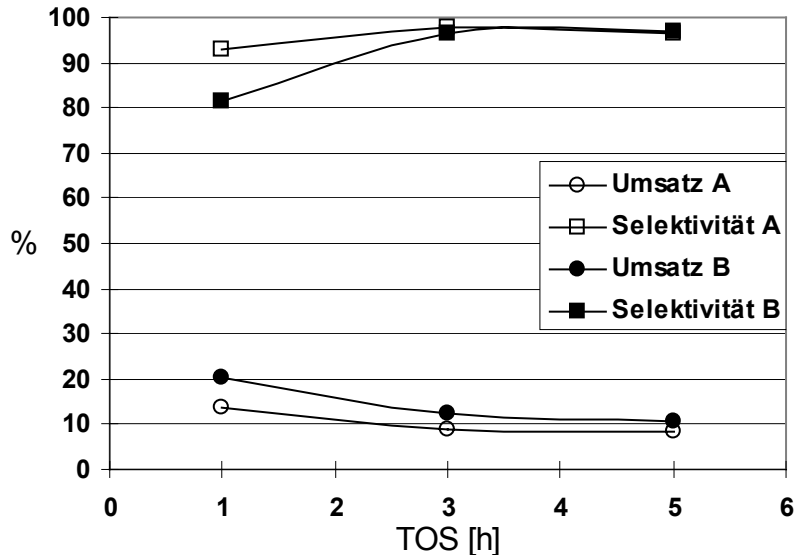
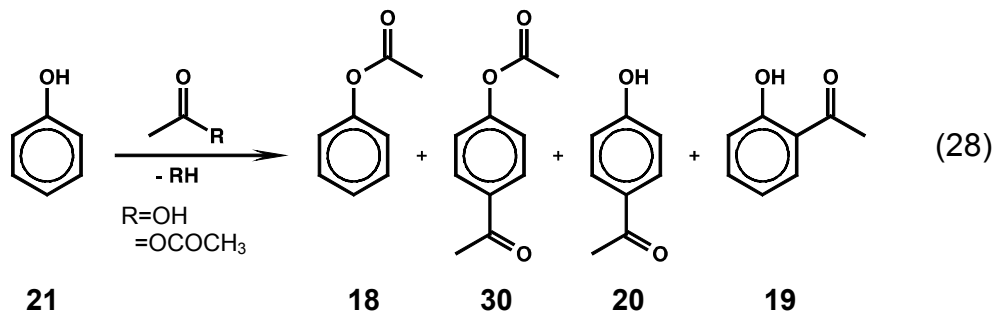


Abbildung 27: Kontinuierliche Fries Umlagerung; 1,8g Katalysator SAC 8, $T=150^{\circ}\text{C}$, 10 Gew.% **18** in Phenol, WHSV: **A**=3,2, **B**=2,5 h^{-1} , $p/o=2,4$

Abbildung 27 zeigt zwei Experimente bei den Katalysatorbelastungen $A=3,2\text{h}^{-1}$ und $B=2,5\text{h}^{-1}$. Die Anfangsumsätze sind 14%(A) und 20%(B) und fallen mit der Versuchsdauer auf 8%(A) und 11% (B). Die Anfangsselektivitäten sind mit 93%(A) und 82% (B) sehr hoch. Dies zeigt, daß durch die Zugabe von größeren Mengen Phenol die Selektivität der Reaktion wieder einmal gesteigert wird. Zwar deaktiviert der Katalysator noch merklich, jedoch in einem Maße, welches um einiges geringer ist als in den zuvor dargestellten Experimenten und dies nur anfänglich. Ausschlaggebendes Maß für die Deaktivierung scheint die Anfangsselektivität zu sein, welche durch den Phenolgehalt im Eduktgemisch durchaus beeinflussbar ist. Es ist also durchaus denkbar, daß die Deaktivierung des Katalysators durch weitere Verdünnung des Eduktes in Phenol und Optimierung der Verweilzeit noch stärker unterdrückt werden kann. Technisch ist ein größerer Einsatz von Phenol als Lösungsmittel nicht unbedingt unvorteilhaft, da es auch im Produktgemisch beim Abkühlen auf Raumtemperatur als farblose Nadeln in beträchtlicher Menge ausfällt, somit durch einfache Filtration rückgewinnbar ist.

2.6.4. Direkte Acylierung von Phenol

Statt über die Fries Umlagerung von Phenylacetat, ist es auch möglich die gewünschten Acetophenone **19**, **20** durch eine direkte Gasphasenacylierung von Phenol mit geeigneten Acylierungsmittel zu erreichen (Gleichung 27). Das Phenol kann dabei nicht nur am aromatischen C-Atom acyliert werden, das Acylierungsreagenz vermag auch mit dem Hydroxylsauerstoff zu reagieren, welches eine Esterverbindung, in unserem Fall das Phenylacetat **17** zum Resultat hat. In der Literatur wird dieses Verfahren bereits beschrieben. Als Katalysator wurden bereits Zeolithe mit MFI-Struktur in kontinuierlichen Gasphasenreaktionen bei Temperaturen von über 250°C eingesetzt.[135]



Bei den vorliegenden Experimenten wurde Essigsäure und Essigsäureanhydrid als Acylierungsreagenz in kontinuierlichen Gasphasenversuchen eingesetzt. Abbildung 28

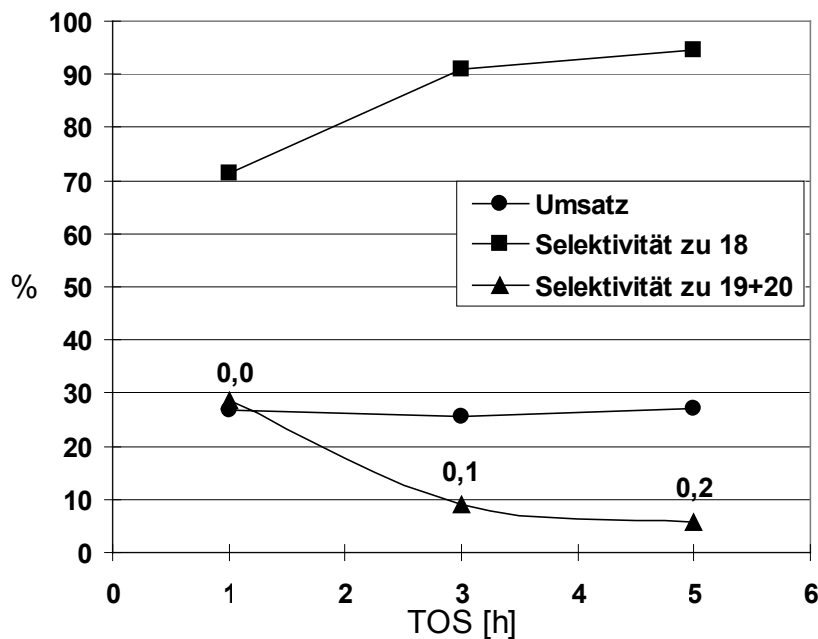


Abbildung 28: Direktacylierung von Phenol mit Essigsäure; WHSV=1,0 h⁻¹; T=250 °C; N₂=4l/h; 3g SAC 13 ; Phenol:Essigsäure=1:1,2, Zahlen im Diagramm entsprechen dem Verhältnis **20:19**

zeigt die Direktacylierungsergebnisse mit Essigsäure als Acylierungsreagenz.

Der Umsatz bleibt während der gesamten Versuchsdauer relativ konstant zwischen 26 und 27%. Die Selektivitäten zu den verschiedenen Produkten jedoch verändern sich. So sinkt die Selektivität zu den gewünschten ringacylierten Produkten **19**, **20** relativ stark von 29 auf 5%, während die Selektivität zum Phenylacetat **18** von 71 auf 95% steigt. Obwohl der Umsatz konstant bleibt, scheint der Katalysator insbesondere die Nafionanteile im Katalysator deaktiviert worden zu sein. Der konstante Umsatz und die hohe Selektivität zum Esterprodukt deuten darauf hin, daß diese Reaktion lediglich von der Silicamatrix des Katalysators initiiert wird. Besonders auffällig sind jedoch die para/ortho-Verhältnisse der ringacylierten Produkte. Das para-Produkt **20** scheint unter diesen Versuchsbedingungen lediglich in Spuren gebildet zu werden. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Nafionanteile im Katalysator kaum noch aktiv sind.

Bei der Direktacylierung mit Essigsäureanhydrid wird ein ähnlicher Reaktionsverlauf festgestellt. Abbildung 29 zeigt die Reaktionsergebnisse mit Essigsäureanhydrid unter sehr ähnlichen Bedingungen wie im Einsatz der Essigsäure. Aufgrund der höheren Reaktivität des Anhydrids und der geringer eingestellten Belastung ist der Anfangsumsatz nach einer Stunde mit 74% weitaus höher, er steigt sogar weiter auf 82%. Die Selektivität zu den gewünschten Produkten **19**, **20** jedoch sinkt wiederum

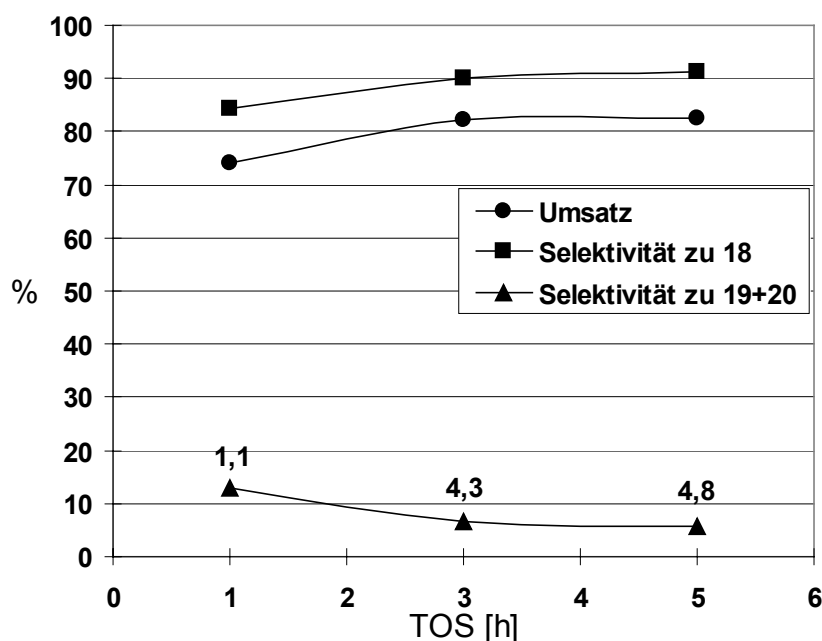


Abbildung 29: Direktacylation von Phenol mit Essigsäureanhydrid; WHSV=0,8 h⁻¹; T=250°C; N₂=4l/h; 3g SAC 13; Phenol : Essigsäureanhydrid =1:1, Zahlen im Diagramm entsprechen dem Verhältnis **20:19**

von anfänglich 13 auf 6%. Hier scheint derselbe Effekt wie zuvor einzutreten. Die Nafionspezies im Katalysator werden sehr schnell deaktiviert und die übrige katalytische Aktivität der Silicamatrix reicht aus, um die Veresterung des Phenols unter diesen Reaktionsbedingungen zu katalysieren. Die Betrachtung der para/ortho-Verhältnisse der ringacylierten Produkte verhält sich in diesem Fall jedoch gänzlich anders. So steigt das para/ortho-Verhältnis von 1,1 nach einer Stunde auf 4,8 nach fünf Stunden Reaktionszeit. Der Nafionanteil des Katalysators scheint unter diesen Bedingungen nicht vollends deaktiviert zu sein, sondern verbleibt auf einem niedrigen Niveau.

Es bleibt hier festzustellen, daß wie schon die kontinuierliche Gasphasenumlagerung gezeigt hat, auch die kontinuierliche direkte Gasphasenringacylierung von Phenol insgesamt betrachtet wenig erfolgreich ist. Der Katalysator wird in dieser Reaktion unter den anspruchsvollen Reaktionsbedingungen, insbesondere in Anbetracht der Reaktionstemperatur, viel zu schnell deaktiviert oder auch zerstört. Selbst geringe Umsätze führen innerhalb kurzer Versuchsdauern zu großen Selektivitätsverlusten.

3. Additionsreaktionen von aliphatischen Carbonsäuren an cyclischen Olefinen

Untersucht wurden bei dieser Art der Reaktion insbesondere die Addition von Wasser, Essig- und Acrylsäure an mono-, bi- und tricyclischen olefinischen Verbindungen.

Im folgenden werden die monocyclischen von den bi- und tricyclischen Verbindungen getrennt behandelt, da sich die Produktspektren und die Anwendungsgebiete stark unterscheiden.

3.1. Additionsreaktionen an monocyclische Verbindungen

3.1.1. Einleitung

Die Addition von Wasser oder Carbonsäuren an monocyclische Verbindungen wie Cyclohexen, -octen und -dodecen liefern Ausgangsalkohole und -ester für die Produktion von Monomereinheiten zu Nylon 6, Nylon 8 und Nylon 12. Die Darstellung von Cyclohexanol ist ein Syntheseschritt in einem neuen Verfahren zur Darstellung von ϵ -Caprolactam, welches sich zu dem herkömmlichen Verfahren dadurch unterscheidet, daß es zum einen nur noch katalytische Schritte beinhaltet und zudem sicherer und ressourcenschonender ist. Insgesamt bildet es ein Paradebeispiel für eine innovative Anwendung des Begriffs der „Nachhaltigen Entwicklung“ in einem chemischen Großprozeß.[136]

In Abbildung 30 sind der konventionelle (links) und der neue Prozeß gegenüber gestellt. In beiden wird als sehr preiswerter Rohstoff vom Benzol ausgegangen. Traditionell wird im ersten Syntheseschritt das Benzol vollständig hydriert. Das entstandene Cyclohexan wird nun in der Gasphase zur Vermeidung der Totaloxidation nur teilweise mit Luftsauerstoff oxidiert. Man erhält ein Gemisch aus Cyclohexanol und -hexanon. In einer Dehydrierung wird dieses Gemisch an einem anderen Katalysator nun endgültig in das Cyclohexanon überführt. Dieses Keton wird, in der Regel mit Hydroxylammoniumsulfat in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, in das Cyclohexanonoxim überführt, welches schließlich in konzentrierter Schwefelsäure, gemäß einer Beckmann-Umlagerung, das Nylon-6 Monomer

ϵ -Caprolactam liefert. Allein diesen beiden letzten Syntheseschritte liefern je produziertem Kilogramm ϵ -Caprolactam bis zu 4,5kg Ammoniumsulfat.

In dem neuen Prozeß wird der Ausgangsstoff Benzol lediglich zum Cyclohexen hydriert. Diese lange Zeit sehr schwer zu steuernde Reaktion gelingt hochselektiv an vergifteten Rutheniumkatalysatoren in der Flüssigphase.[137] Anschließend kann das

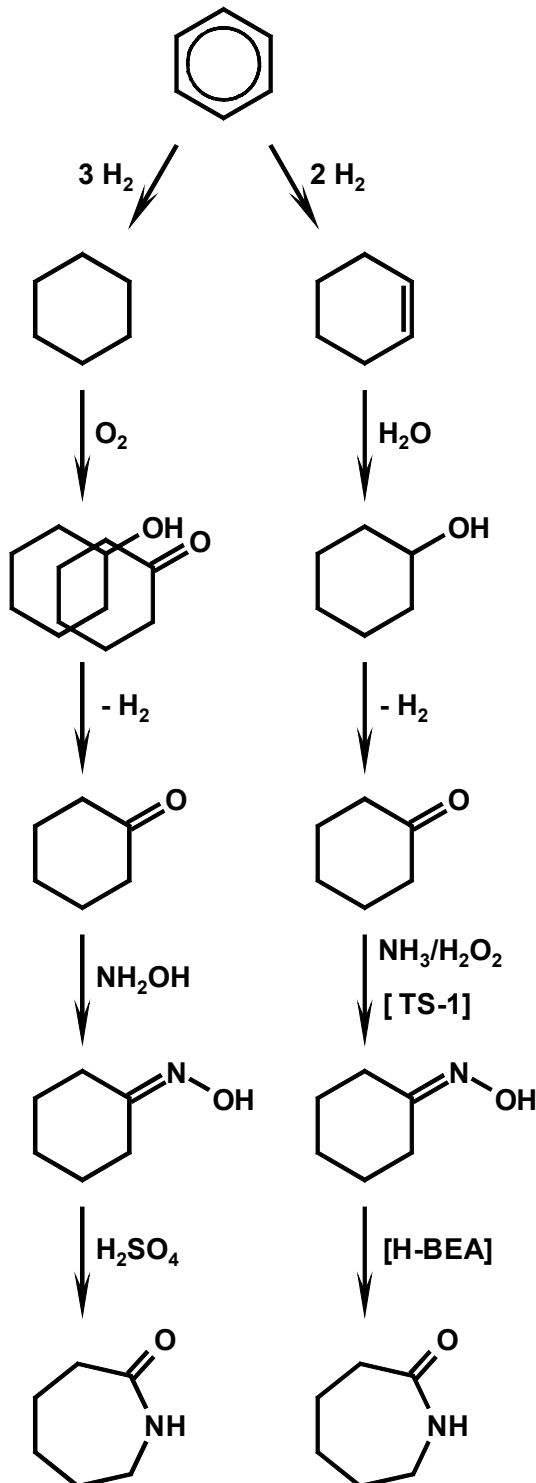


Abbildung 30:
 ϵ -Caprolactamherstellung
neu versus konventionell

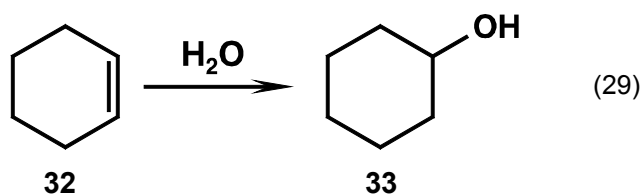
Olefin wiederum hochselektiv mit Wasser zum Cyclohexanol hydratisiert werden. Diese Gleichgewichtsreaktion wird, gemäß einem Patent der Asahi, hervorragend von siliciumreichen Zeolithen mit MFI-Struktur katalysiert. Die Dehydrierung des Alkohols erfolgt wiederum hochselektiv an einem Heterogenkatalysator. Diese ersten drei Syntheseschritte verlaufen wie in dem herkömmlichen Prozeß hochselektiv und katalytisch, jedoch wird im ersten Schritt des neuen Verfahrens ein Drittel des Wasserstoffbedarfs zur Hydrierung eingespart. Nachteilig beim üblichen Verfahren ist auch die Cyclohexanoxidation, die zur Vermeidung der Totaloxidation nur in geringen Umsätzen gefahren werden kann und dies im überkritischen Bereich. Zusätzlich darf die bei Alkanoxidationen unablässige aufwendige Sicherheitsausstattung der Anlagen in der Ökonomie eines Prozesses nicht unterschätzt werden. Demgegenüber steht die sehr sicherere Hydratisierung von Cyclohexen mit Wasser und nachfolgender Dehydrierung zum Cyclohexanon. Mittels einer sogenannten Ammonoxidation in Gegenwart von Ammoniak und einer Wasserstoffperoxidlösung gelingt es an einem TS-1 Katalysator das Cyclohexanonoxim zu synthetisieren, welches in einer Gasphasenreaktion, bevorzugt an einem schwach sauren B-MFI Zeolithen, direkt in das gewünschte Produkt überführt werden kann.[20] Damit werden die bei dem herkömmlichen Verfahren prozeßbedingten anfallenden großen Mengen an Ammoniumsulfat gänzlich umgangen.

Mit diesem neuen Verfahren zeigt sich, daß die Entwicklung neuer besserer Katalysatoren tiefgreifende und nachhaltige Verbesserungen für bestehende Verfahren bedingen können.

Der Einsatz von Nafionkatalysatoren in dieser Syntheseroute, insbesondere im Hydratisierungsschritt des Cyclohexens wäre ökonomisch von großem Interesse, da zur Zeit keinerlei Alternativen zu dem von der Asahi patentierten Prozeß mit siliciumreichen MFI-Zeolithen als Katalysatoren bestehen.

3.1.2. Hydratisierung von Cyclohexen

Die Hydratisierung von Cyclohexen **31** zum Cyclohexanol **32** gemäß Reaktionsgleichung 28 ist eine Gleichgewichtsreaktion. Bei einer Reaktionstemperatur von 120°C und einem autothermen Druck von 3-4bar können im Gleichgewicht ca. 14% des Alkohols in der Reaktionsemulsion vorhanden sein.[138]



Katalysator	Ausbeute [%]
Nafion/Silica Komposite	<<1
siliciumreicher MFI-Zeolith	13%

Abbildung 31: Hydratisierung von Cyclohexen **31** unter Reaktionsbedingungen gemäß Asahi-Patent; T=120°C; p=3-4bar; t=2h; **31**/Wasser/Katalysator=2/2/1 (Gewicht)

Da Wasser und Cyclohexen nur in Spuren ineinander mischbar sind, muß aus kinetischen Gründen eine Mindestreaktionstemperatur eingehalten werden. Alle Versuche mit Nafionkatalysatoren diese Reaktion zu beschleunigen, schlugen jedoch fehl. Unter Reaktionsbedingungen wie sie in dem Patent des Asahi angegeben wurden,[139] gelang es zwar mit einem siliciumreichen MFI-Zeolith ähnliche wie in der Literatur beschriebene Ausbeuten (ca.13%) zu erreichen, im Einsatz von Nafionkatalysatoren jedoch konnten nur Spuren (<<1%) des gewünschten Alkohols gefunden werden (Abbildung 31). Jegliche Änderung der Reaktionsbedingungen, in Bezug auf Temperatur, Druck, Zeit, Katalysatormenge und Mischungsverhältnis von Wasser zu Cyclohexen führt zu keiner Verbesserung. Im Gegenteil, reduziert man das Wasser zu Cyclohexen Verhältnis auf unterstöchiometrische Werte, so ist zwar ein Umsatz auszumachen, es entstehen aber in erster Linie nur dimere Produkte des Olefins. Auch die Zugabe eines Lösungsvermittlers, wie 1,1-Dimethoxyethan, führt zu keiner Änderung im Ergebnis. Es scheint, daß die Adsorption von Wasser an dem Katalysatormaterial der Adsorption von Cyclohexen viel zu stark überwiegt. Es wird

wahrscheinlich kaum Cyclohexen vom Katalysator protoniert, so daß auch keine Addition an das Carbokation stattfinden kann.

Alternativ besteht die Möglichkeit Carbonsäuren statt Wasser zu addieren und den entstandenen Ester in einem zweiten Schritt zu hydrolysieren, so daß die Säurekomponente zurückgewonnen werden kann. Dieser Zweistufenprozeß zur Darstellung von Cyclohexanol ist bekannt, jedoch kann er kaum mit der hochselektiven Einstufenhydratisierung aus ökonomischer Sicht konkurrieren.[140] Erst bei größeren cyclischen Verbindungen, welche auch mit dem bewährten MFI-Zeolithen nicht mehr direkt zu hydratisieren sind, wird ein Zweistufenprozeß sinnvoll. Eine weitere Prozeßvariante besteht in dem Zusatz eines homogenen Cokatalysators. Gibt man unter oben beschriebenen Reaktionsbedingungen Phenol als Cokatalysator zu dem Reaktionsgemisch, so können Ausbeuten von über 40% erreicht werden, wobei das Phenol nicht verbraucht wird.[141] Die Aufarbeitung ist in diesem Fall jedoch ein wenig aufwendiger.

3.1.3. Addition von Essigsäure an Cycloocten und -dodecen

Cyclooctanol und Cyclododecanol, welche durch Hydrolyse aus den Esterverbindungen **36**, **37** gewonnen werden können, dienen als Ausgangsstoff zur Darstellung der Monomere für die Produktion von Nylon 8 und Nylon 12.

In diskontinuierlichen Flüssigphasenversuchen kann gezeigt, daß diese Reaktion mit Nafion/Silica Katalysatoren moderate bis hohe Umsätze zeigt, jedoch läßt die Selektivität in diskontinuierlicher Reaktionsfahrweise sehr zu wünschen übrig.

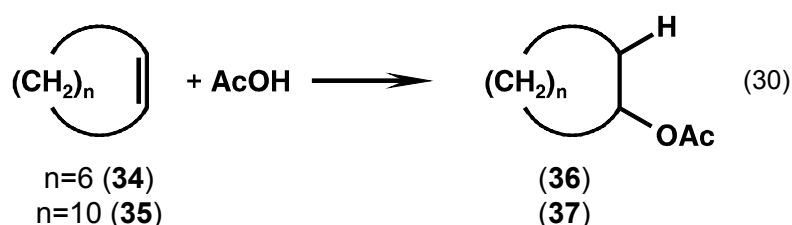


Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse der Addition von Essigsäure an Cycloocten über einem 13 (SAC 13) und einem 80%igen Nafion/Silica Katalysator (SAC 80). Der Umsatz steigt von jeweils 13 und 24% nach einer halben Stunde Reaktionszeit auf 48

und 80% an. Die Selektivität zum gewünschten Produkt sinkt jedoch in ähnlichem Maß von anfänglich 37 und 55% auf 17 und 2% nach vierstündiger Reaktionszeit.

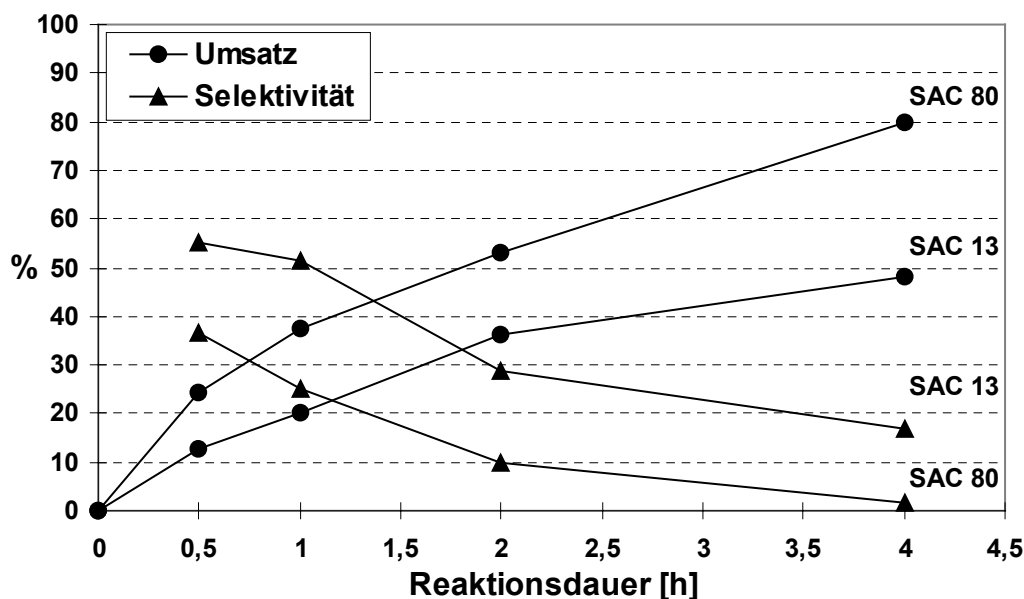
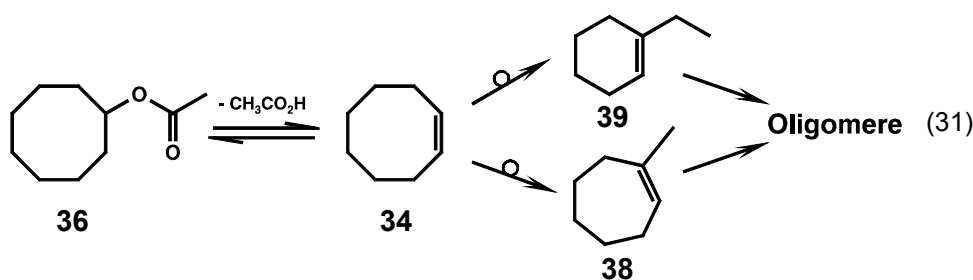


Abbildung 32: Diskontinuierliche Addition von Essigsäure an Cycloocten **34**
 Reaktionsbedingungen: T=100°C, molares Verhältnis 4:1, 10Gew.%
 Katalysator auf **34**

Bei dem Einsatz von Cycloocten tritt als Konkurrenzreaktionen die Umlagerung zu Cyclohepten- **38** und Cyclohexenderivaten **39** in den Vordergrund. Bei der gegebenen Reaktionstemperatur neigen diese Olefine schließlich zu Dimerisierungsreaktionen (siehe Reaktionsgleichung 31).



Unter diesen Reaktionsbedingungen kann das gewünschte Produkt also nicht erhalten werden.

Alternative Katalysatormaterialien scheinen dies zu bestätigen. Setzt man unter den gleichen Reaktionsbedingungen Amberlyst A 15 als Katalysator ein, so zeigt sich das gleiche Bild. Abbildung 33 zeigt das Umsatz- und Selektivitätsverhalten über die Versuchsdauer. Die Umsatzrate ist mit dem Amberlyst Ionenaustauscher weitaus größer als mit den Nafionkatalysatoren. Sie steigt von 55 auf 95%. Die Selektivität zu

dem gewünschten Produkt ist jedoch sehr klein, nach 12% zu Anfang fällt diese auf unter einem Prozent nach der kompletten Versuchsdauer.

In dieser Reaktion scheint der Amberlyst A 15 Ionenaustauscher bezüglich der gewichtsbezogenen Aktivität den Nafionmaterialien weit überlegen zu sein.

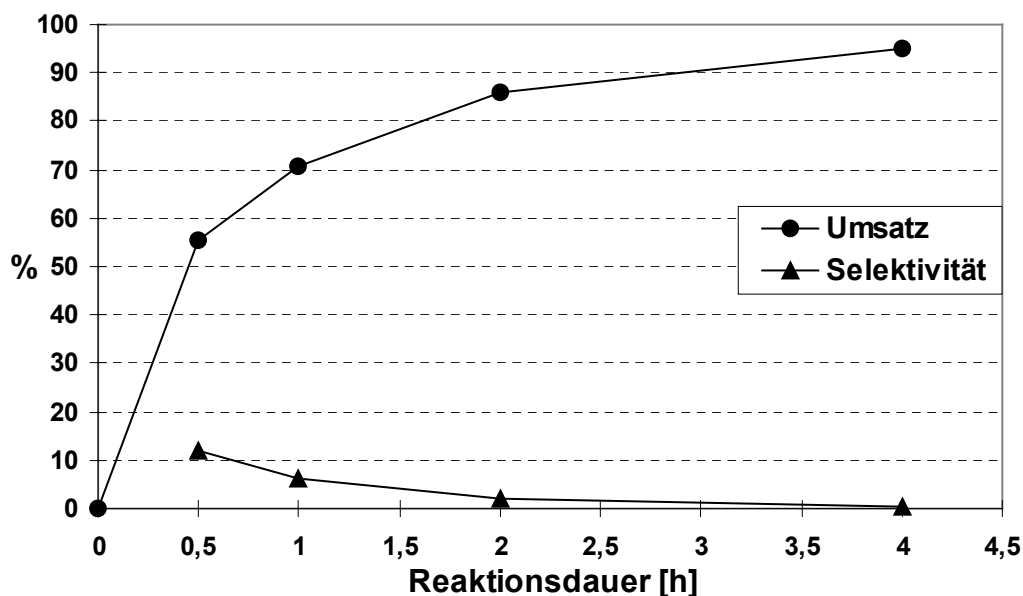


Abbildung 33: Diskontinuierliche Addition von Essigsäure an Cycloocten **34** mit Amberlyst A 15; T=100°C, molares Verhältnis 4:1, 10Gew.% A 15 auf **34**

Setzt man statt Cycloocten **34** nun Cyclododecen **35** ein, so verändert sich der Reaktionsverlauf grundsätzlich. Unter den gleichen Versuchsansätzen tritt bis zu einer Reaktionstemperatur von 140°C keinerlei Reaktion ein. Bei Versuchen in Glasautoklaven, einer Versuchstemperatur von 200°C und einem Druck von 4,6 bar kann das gewünschte Produkt **37** lediglich in Spuren <2% nachgewiesen werden. Es wurden aber auch keinerlei andere Produkte gefunden. Es scheint, daß im Falle von Cyclododecen, aufgrund des sehr viel größeren Molekulgewichts und -größe, das Molekül sich kaum noch mit der Doppelbindung an die Katalysatoroberfläche anlagern kann. Zusätzlich führt die räumliche Struktur des Moleküls dazu, daß die Doppelbindung von den übrigen gesättigten Ringatomen abgeschirmt wird.

3.1.4. Kontinuierliche Addition an Cycloocten

Da der Anteil des gewünschten Produkts bei der Addition von Essigsäure an Cycloocten während der Reaktionszeit im diskontinuierlichen Betrieb abnimmt, wurde versucht die Reaktion in einem kontinuierlichen Reaktor in der Flüssigphase durchzuführen. Abbildung 34 zeigt die Versuchsergebnisse der Addition bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Das molare Verhältnis von Essigsäure zu Cycloocten beträgt sechs, als Katalysator liegt ein Gramm SAC 13 vor, die Katalysatorbelastung ist stets $2,7\text{h}^{-1}$. Bei der niedrigsten Reaktionstemperatur von 60°C werden über die gesamte Versuchszeit Umsätze von drei bis vier Prozent erhalten. Die Selektivität ist gleichbleibend bei 99%. Wird die Temperatur erhöht steigt die Umsatzrate, es fällt jedoch auch die Selektivität zu dem gewünschten Produkt. Bei 80°C steigt der Umsatz auf 16 bis 19%, die Selektivität sinkt von anfänglichen hohen Werten von 94% auf 75% nach fünfständiger Versuchszeit. Dieser Trend wird bei 100°C fortgeführt. Der Umsatz gestaltet sich relativ konstant zwischen 20 und 30%, Die Selektivität fällt mit fortlaufender Versuchszeit von 73 auf 54%. Bei schließlich 120°C kann das gewünschte Produkt nur noch in Spuren im Produktgemisch nachgewiesen werden, die Selektivität ist kleiner als ein Prozent. Auch der Umsatz ist mit der Versuchsdauer nicht konstant. Dieser fällt von anfänglich 44 auf 32%. Es scheint, daß der Katalysator bei dieser Temperatur durch die vermehrt

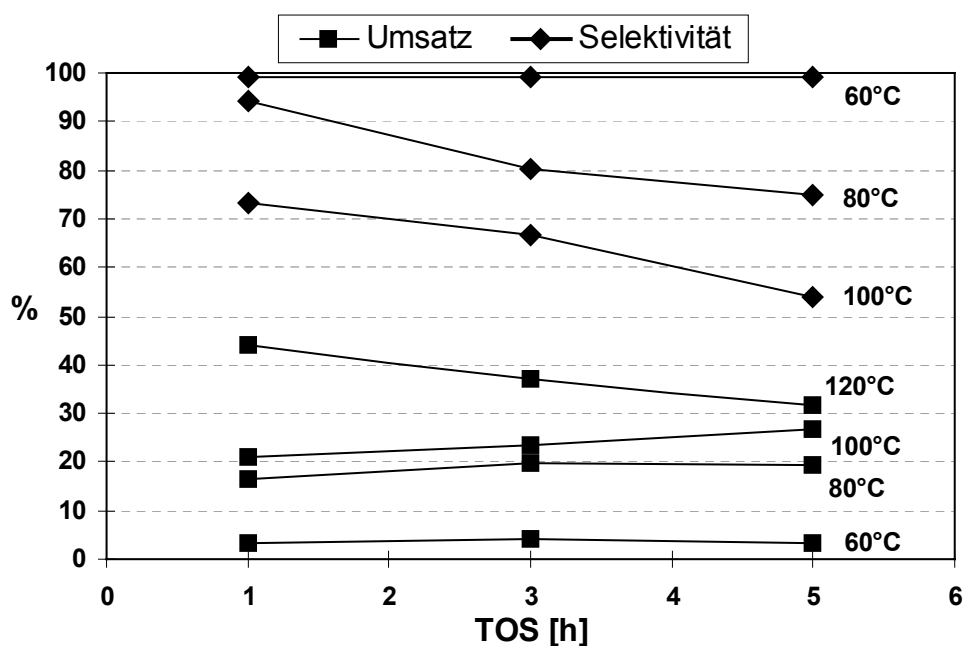


Abbildung 34: Kontinuierliche Addition von Essigsäure an Cycloocten; Essigsäure im 6-fachen molaren Überschuß; 1g SAC 13, $\text{WHSV}=2,7\text{h}^{-1}$

gebildeten Oligomere deaktiviert wird. Im Versuchstemperaturbereich von 60 bis 100°C ist der Umsatz relativ konstant, doch in allen Fällen fällt die Selektivität mit fortschreitender Versuchszeit. Auch bei diesen Temperaturen deaktiviert der Katalysator. Für die Umlagerung des Eduktes zu den Nebenprodukten scheint jedoch über die Versuchsdauer genügend katalytische Aktivität vorzuliegen, so daß der Umsatz konstant bleibt.

Im Vergleich zu den diskontinuierlichen Versuchsergebnissen, sind die erhaltenen Selektivitäten jedoch weitaus höher. Mit weiterer Verdünnung durch die Erhöhung des Essigsäureanteils im Eduktgemisch wurde nun versucht die Dimerisierung der olefinischen Komponenten zu unterdrücken und somit die Selektivität zu steigern bzw. den Selektivitätsabfall während der Versuchsdauer zu mindern. In Abbildung 35 sind zwei Experimente dargestellt mit ansonsten gleichen Versuchsbedingungen, jedoch mit unterschiedlichen Essigsäureanteilen im Eduktgemisch und leicht unterschiedlichen Katalysatorbelastungen. Einmal ist das Essigsäure : Cyclooctenverhältnis 6:1(B) und im anderen Fall ist 8:1(A).

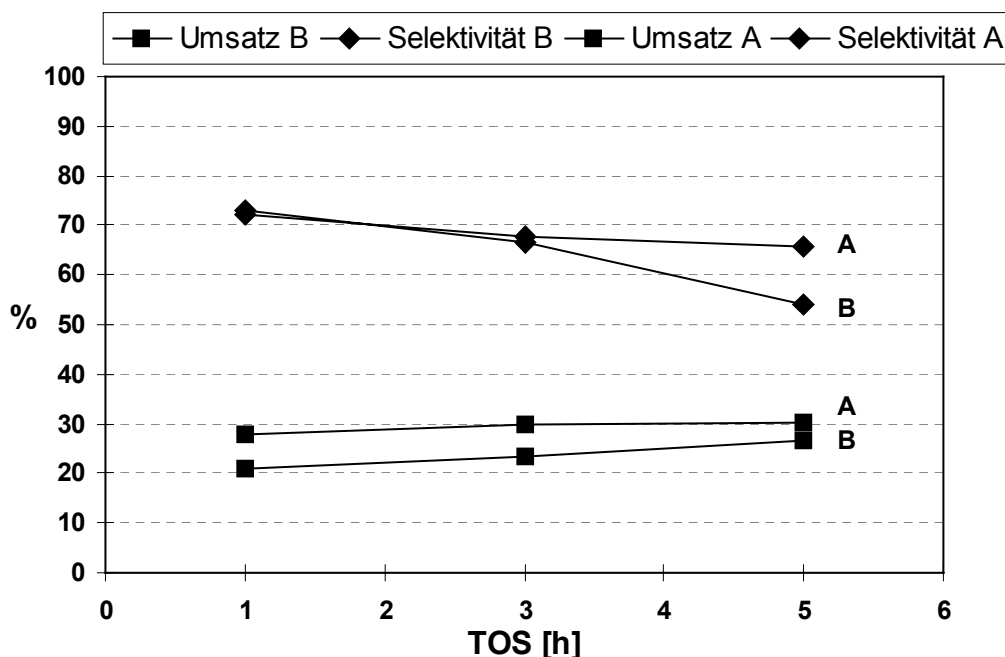


Abbildung 35: Kontinuierliche Addition von Essigsäure an Cycloocten, 1g SAC 13, T=100°C
A: Essigsäure:Cycloocten=8:1, WHSV=2,5h⁻¹;
B: Essigsäure:Cycloocten=6:1, WHSV=2,7h⁻¹

In beiden Fällen ist die Anfangsselectivität nach einstündiger Versuchsdauer fast identisch, jedoch nimmt diese im Falle der weniger verdünnten Eduktlösung (B) mit der Versuchsdauer viel stärker ab. Die Endselectivität beträgt im Fall B nur noch 54%,

während mit einem Essigsäure-Cyclooctenverhältnis von acht immerhin noch 66% Selektivität zum gewünschten Ester erhalten werden. Betrachtet man die Umsatzwerte, so fällt auf, daß die höher verdünnte Lösung etwas größere Umsätze aufweist. Dies kann zweierlei Gründe haben. Die eingestellten Katalysatorbelastungen in beiden Versuchen sind nicht exakt die gleichen. Im Fall A ist die Katalysatorbelastung mit $2,5\text{h}^{-1}$ etwas geringer als im Fall B mit $2,7\text{h}^{-1}$. Zum anderen weist der geringere Selektivitätsabfall in Fall A darauf hin, daß auch die Deaktivierung des Katalysators gemindert ist und somit größere Umsätze zu erwarten sind. Generell bleibt aber festzuhalten, daß die kontinuierliche Flüssigphasenaddition bei Optimierung der Versuchsparameter recht vielversprechende Ergebnisse liefern kann. Jedoch scheint es unvermeidbar, daß die Nebenreaktionen, insbesondere die Umlagerung zu Ethylcyclohexen **39** und Methylcyclohepten **38**, in einem gewissen Maße stattfinden.

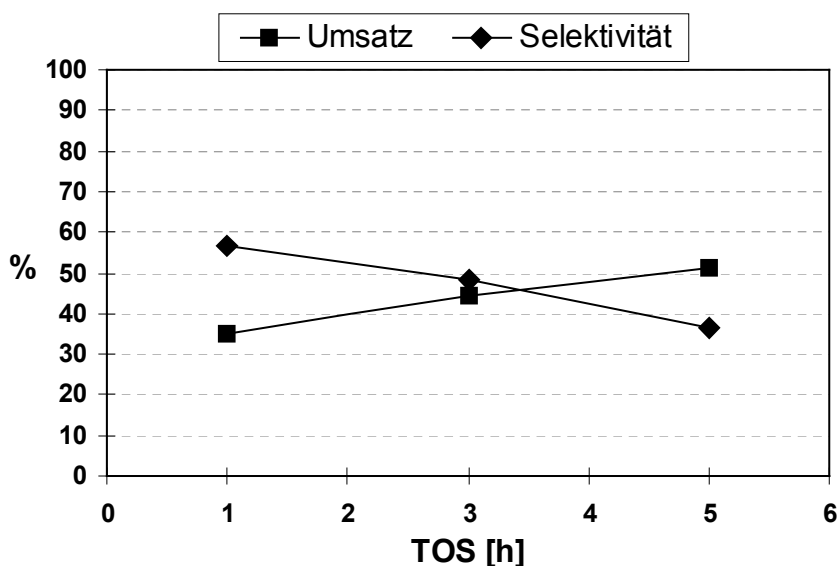


Abbildung 36: Kontinuierliche Veresterung mit Amberlyst A 15, $T=80^{\circ}\text{C}$ Essigsäure :Cycloocten Verhältnis=6:1; 1g Katalysator, $\text{WHSV} = 2,5\text{ h}^{-1}$

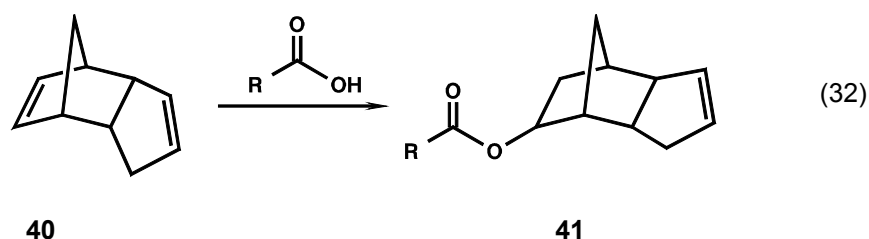
Setzt man nun in der kontinuierlichen Addition den aktiveren Ionenaustauscher Amberlyst A 15 ein, so erhält man die in Abbildung 36 dargestellten Ergebnisse. Obwohl eine niedrigere Reaktionstemperatur gewählt worden ist als unter Nafionkatalyse, erzielt der Amberlyst Katalysator größere Umsätze. Die Umsatzrate steigt sogar mit der Versuchsdauer von 35 auf 51% stark an. Im Gegenzug ist die Selektivität von anfänglich 57 bis zum Ende 37% recht niedrig. Um mit diesem aktiveren Katalysator erfolgreichere Ergebnisse zu erzielen, scheinen gänzlich andere Reaktionsbedingungen nötig zu sein. Vorteilhafterweise bewirkt der A 15

Katalysatorschon bei niedrigeren Temperaturen höhere Umsätze. Es stellt sich jedoch die Frage, ob eine Optimierung der Betriebsparameter tatsächlich zu grundsätzlich besseren Selektivitäten führt oder die Aktivität des Materials zu groß ist.

3.2. Addition von Carbonsäuren an mehrcyclischen Verbindungen

Die elektrophile Addition von Carbonsäuren an mehrcyclischen Olefinen, wie Dicyclopentadien oder natürlich vorkommenden Terpenen, führt zu Esterverbindungen von industriellem Wert.

Mit Dicyclopentadien **40**, gemäß Schema 32, und einer gesättigten Carbonsäure wie Essigsäure, erhält man mit dem Ester **41**, sowie mit dem dazugehörigen Alkohol aus dessen Hydrolyse, wertvolle Ausgangsprodukte für den Duftstoff- und Aromamarkt.[142] Mit ungesättigten Säuren dienen die entstehenden Esterverbindungen als Comonomere für polymere Werkstoffe.[143]

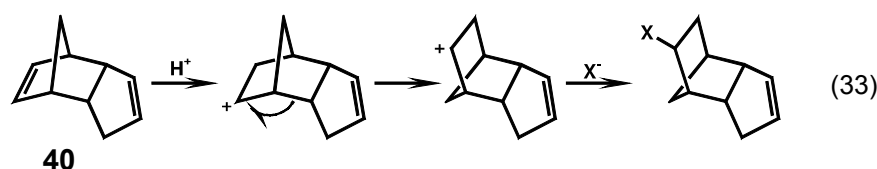


Die Addition verläuft sehr gut unter Homogenkatalyse. Mit traditionellen Mineral- und Lewisäuren, wie z.B., BF_3 , als Katalysatoren erhält man die gewünschten Produkte in sehr hohen Ausbeuten.[144] Es sind auch einige Heterogenkatalysatoren bekannt, die diese Reaktion hinlänglich beschleunigen.[145] Jedoch gelingt dies lediglich im Einsatz von recht reaktiven Olefinen.[146] Wird von reaktionsträgeren, ungesättigten Verbindungen ausgegangen, so muß ein recht hoher Überschuß der Carbonsäure eingesetzt werden und zusätzlich sind sehr große Katalysatormengen nötig, um befriedigende Ausbeuten zu erhalten.[147] Die Erhöhung der Reaktionstemperatur schlägt sich zwar auch günstig auf die Reaktionsrate um, jedoch leidet die Selektivität der Reaktion recht erheblich, so daß die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahrensweise schnell fragwürdig wird.[148]

Nafion/Silica Materialien scheinen jedoch aufgrund der sehr hohen Säurestärke äußerst vielversprechende Kandidaten für diese Reaktion zu sein.

3.2.1. Addition gesättigter Carbonsäuren an Dicyclopentadien

Während der säurekatalysierten Addition von Carbonsäuren an Dicyclopentadien findet durch die Protonierung des Olefins zuvor eine schnelle Wagner-Meerwein Umlagerung, gemäß Reaktionsgleichung 33, statt.[149] Danach erhält man selbst aus dem üblichen kommerziell erhältlichen Isomerengemisch des Dicyclopentadiens, mit einem Endo- zu Exoverhältnis von 95 zu 5, im resultierenden Ester ausschließlich das Exoprodukt.



Bei höheren Reaktionstemperaturen findet in zunehmenden Maße statt der Addition eine Acylierungsreaktion zu dem Acetyldicyclopentadien **42** statt.

Abbildung 37 zeigt die Ausbeuten, die mit verschiedenen gesättigten Carbonsäuren unter Nafion- als auch Amberlystkatalyse erzielt worden sind. Allen Experimenten lagen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C ein molares Verhältnis der Carbonsäurekomponente zu Dicyclopentadien von vier, sowie eine Katalysatorbeladung von 10 Gew.% bezogen auf die Einwaage des Dicyclopentadiens zugrunde. Es ist offensichtlich, daß der auf Nafion basierende Katalysator eine weitaus größere Aktivität aufweist. Zusätzlich darf hier insbesondere nicht außer acht gelassen werden, daß die Anzahl der Säuregruppen in beiden Materialien höchst unterschiedlich ist. Das Amberlystharz besitzt eine Ionenaustauschkapazität von 4,8 mmol/g, während der mit SAC 13 bezeichnete Katalysator lediglich 0,12 mmol/g Säuregruppen aufweist. Um diesen Umstand zu verdeutlichen, wurde auf den Balken des Diagramms zusätzlich das molare Verhältnis des umgesetzten Dicyclopentadiens zu der Anzahl der auf dem Katalysator befindlichen Säurezentren dargestellt. So stellt sich mit dem Einsatz von Essigsäure als Nukleophil heraus, daß bei dieser Aktivitätsbeschreibung

der Nafionkatalysator mehr als zwei Größenordnungen aktiver ist. Im Einsatz von länger-kettigen gesättigten Carbonsäuren scheint dieser Aktivitätsunterschied noch zu wachsen, jedoch aufgrund der geringen erzielten Ausbeuten mit dem Amberlystmaterial, lassen sich hier keine eindeutig quantitativen Bezüge herstellen. Es ist aber festzustellen, daß im Einsatz von Propionsäure als Nukleophil eine Ausbeute von 45% mit Isobutter- und Capronsäure immerhin noch Ausbeuten von 33 und 20% unter diesen Bedingungen erreicht werden können. Im Gegensatz dazu, erhält man mit dem Amberlyst Ionenaustauscher schon mit Propionsäure lediglich Spuren des gewünschten Produktes.

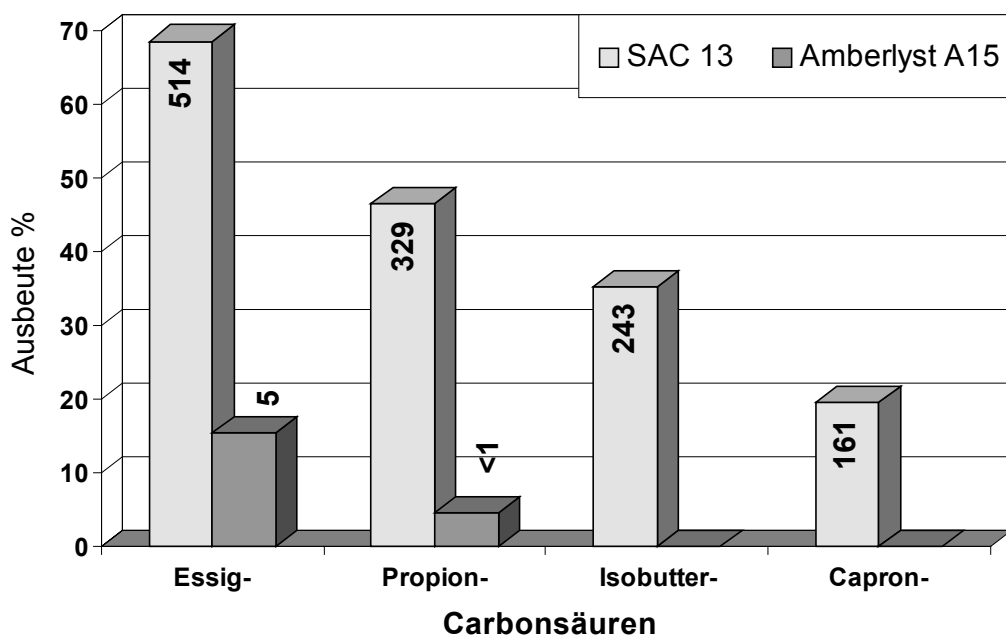


Abbildung 37: Addition von Carbonsäuren an Dicyclopentadien mit SAC 13 und A 15
Reaktionsbedingungen :Säure/Dicyclopentadien=4:1(molar), T=80 °C; t=2h,
10Gew.% Katalysator

Um die verschiedenen Nafion enthaltenden Katalysatoren untereinander besser vergleichen zu können, wurden Versuche unternommen, in denen der Katalysatorgehalt in der Reaktionslösung auf die jeweilige Ionenaustauschkapazität bezogen wird.

In der Abbildung 38 sind die Umsatzraten und die Selektivitäten von Experimenten dargestellt, bei denen Essigsäure, in einem vierfachen molaren Überschuß, an Dicyclopentadien addiert wurde. Die Reaktionstemperatur beträgt 120°C und das molare Verhältnis von Dicyclopentadien zu der Anzahl der Sulfonsäuregruppen der jeweiligen Katalysatoren beläuft sich auf 411.

Deutlich erkennt man, daß der Amberlyst A15 Ionenaustauscher wenig mehr denn 10% umsetzt, während alle Nafion/Silica nanokompositen Materialien unter den gegebenen Reaktionsbedingungen durchweg komplette Umsätze erzielen. Selbst das reine Nafionharz zeigt Umsätze von mehr denn 80%. Weiterhin fällt bei der Betrachtung der kompositen Materialien auf, daß die Selektivität der Reaktion mit fallendem Nafiongehalt im Gesamtkatalysatormaterial leicht steigt. Dies kann dem steigenden makroporösen Charakter mit steigendem Silicagehalt des Katalysators und der dadurch bedingten verbesserten Diffusion innerhalb des Materials, zugeordnet

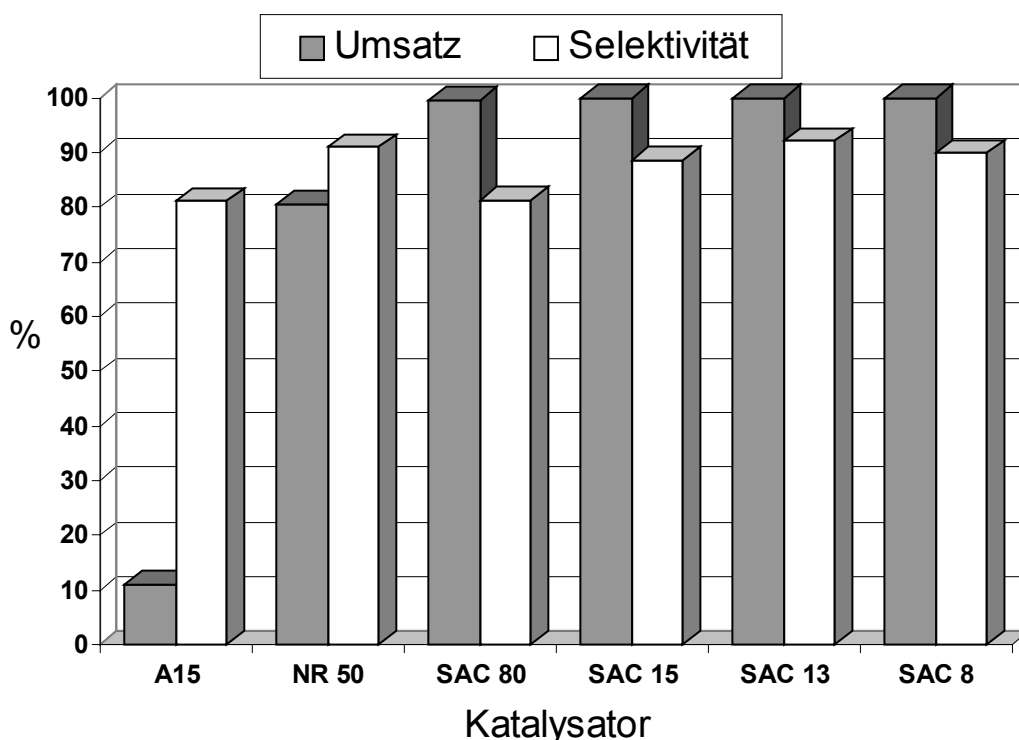


Abbildung 38: Addition von Essigsäure an Dicyclopentadien mit A 15 und versch. Nafionkatalysatoren; Reaktionsbedingungen :Säure/Dicyclopentadien=4:1(molar), T=120 °C; t=2h, DiCp/-SO₃H=411

werden. Jedoch scheinen diese Reaktionsbedingungen nicht allzu gut geeignet, geringe Unterschiede im Selektivitätsverhalten der Katalysatoren anschaulich zu machen. Allerdings zeigten Versuche mit einem molarem Verhältnis vom eingesetzten Dicyclopentadien zu den Sulfonsäuregruppen des Katalysators von 1000 immer noch komplette Umsätze im Einsatz der kompositen Materialien. Da alle Materialien ausgezeichnete Ergebnisse in dieser Reaktion erzielen, ist als Fazit hier ausschließlich die wirtschaftlichen Aspekte der einzelnen Katalysatoren von Belang.

3.2.2. Additionsreaktionen mit ungesättigten Carbonsäuren

Im Einsatz von α,β -ungesättigten Carbonsäuren als Nukleophile führt eine Reaktionstemperatur von 120°C zu merklicher Polymerisation der entstehenden Esterverbindungen. Daher finden sich bei der Beschreibung der folgenden Experimente Reaktionstemperaturen von nicht über 80°C.

Bei der Verwendung von Acrylsäure als Additionskomponente stellt sich ein ähnliches Schema wie mit Essigsäure dar. In der Abbildung 39 sind die Ergebnisse dreier Versuche beschrieben, mit SAC13, purem Nafion NR50 sowie Amberlyst A15 als Katalysatoren. Wiederum wurde ein molares Verhältnis der Säurekomponente zu Dicyclopentadien von vier eingestellt, das molare Verhältnis von Dicyclopentadien zu der Anzahl der Sulfonsäuregruppen auf dem Katalysator ist 750.

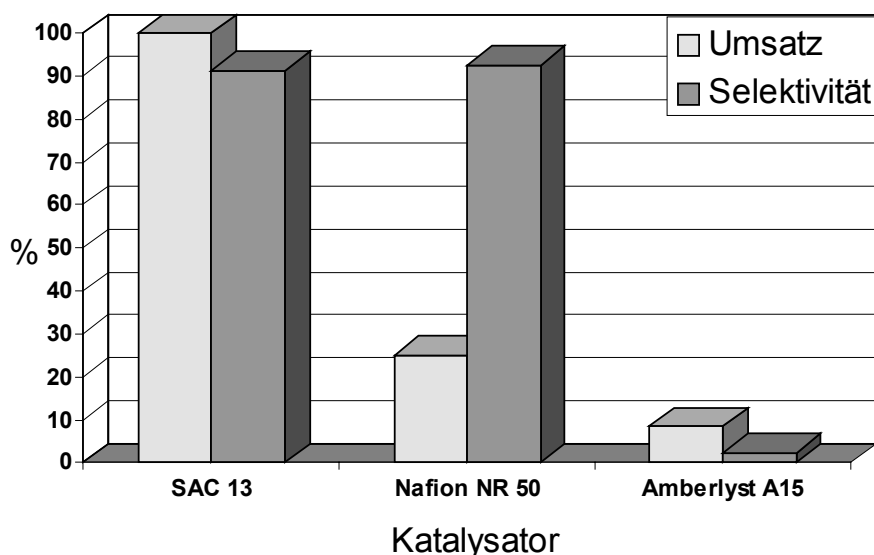


Abbildung 39: Addition von Acrylsäure an Dicyclopentadien mit SAC 13, NR 50 und A 15
 Reaktionsbedingungen : Säure/Dicyclopentadien=4:1(molar), T=80 °C; t=4h,
 $40/-SO_3H=750$

Während mit dem Katalysator auf der Basis von Nafion (SAC 13) eine Ausbeute von mehr als 91% erzielt wird, erreicht ein Amberlystharz einen Umsatz von weniger als zehn Prozent. Auffällig ist hier zudem, daß der Aktivitätsunterschied zwischen SAC 13 und dem reinen Nafionharz weitaus beträchtlicher zu sein scheint, als mit Essigsäure als Nukleophil. Generell zeigt die Acrylsäure eine größere Aktivität in dieser Reaktion. Dies kann unter anderem mit der etwas größeren Säurestärke bzw. mit der größeren Nukleophilie der Acrylsäure zusammenhängen.

Da der Unterschied in der Ionenaustauschkapazität zwischen Amberlyst A15 und SAC 13, wie schon erwähnt, sehr groß ist, 4,8 zu 0,12 mmol/g, sind in der folgenden Abbildung 40 Experimente dargestellt, in denen bezüglich der Masse der jeweiligen Katalysatoren gleiche Bedingungen eingestellt worden sind. Unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen wie zuvor, wird hier zum Vergleich auch ein Katalysator mit zeolithischer Struktur (H-BEA) eingesetzt.

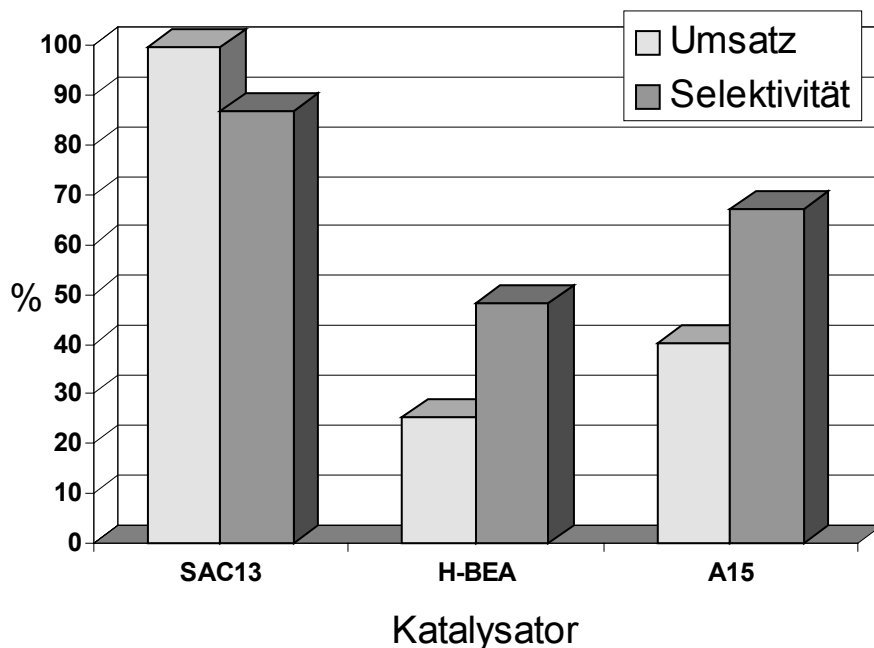


Abbildung 40: Addition von Acrylsäure an Dicyclopentadien mit SAC 13, H-BEA und A 15
Reaktionsbedingungen :Säure/Dicyclopentadien=4:1(molar), T=80 °C; t=4h,
10 Gew.% Katalysator auf Dicyclopentadien

Hier fällt wiederum auf, daß das Amberlystharz als auch der Zeolith nicht nur geringere Umsätze von 40 und 23% erzielen, sondern zusätzlich geringere Selektivitäten von unter 70% aufweisen. Die geringen Selektivitäten beruhen in gleichem Maße auf die Bildung des acylierten Nebenprodukts **42** als auch in der Bildung von Polymerisationsprodukten.

Bei der Variation der Reaktionstemperatur zeigt sich, wie in Abbildung 41 dargestellt ist, daß der auf Nafion basierende SAC 13 Katalysator bei einer Temperatur von 60°C mit 95% fast und bei 80°C stets vollständigen Umsatz bewirkt. Die Selektivitäten bewegen sich durchweg bei über 80%, während der Amberlyst Ionenaustauscher bei 60°C lediglich einen Umsatz von 22% aufweist, der bei einer Temperaturerhöhung auf 100°C auf 53% ansteigt und erst bei 120°C vollständig ist. Die Selektivitäten jedoch liegen durchweg mit um 70% ca. 10-15% niedriger als die des SAC 13 Materials.

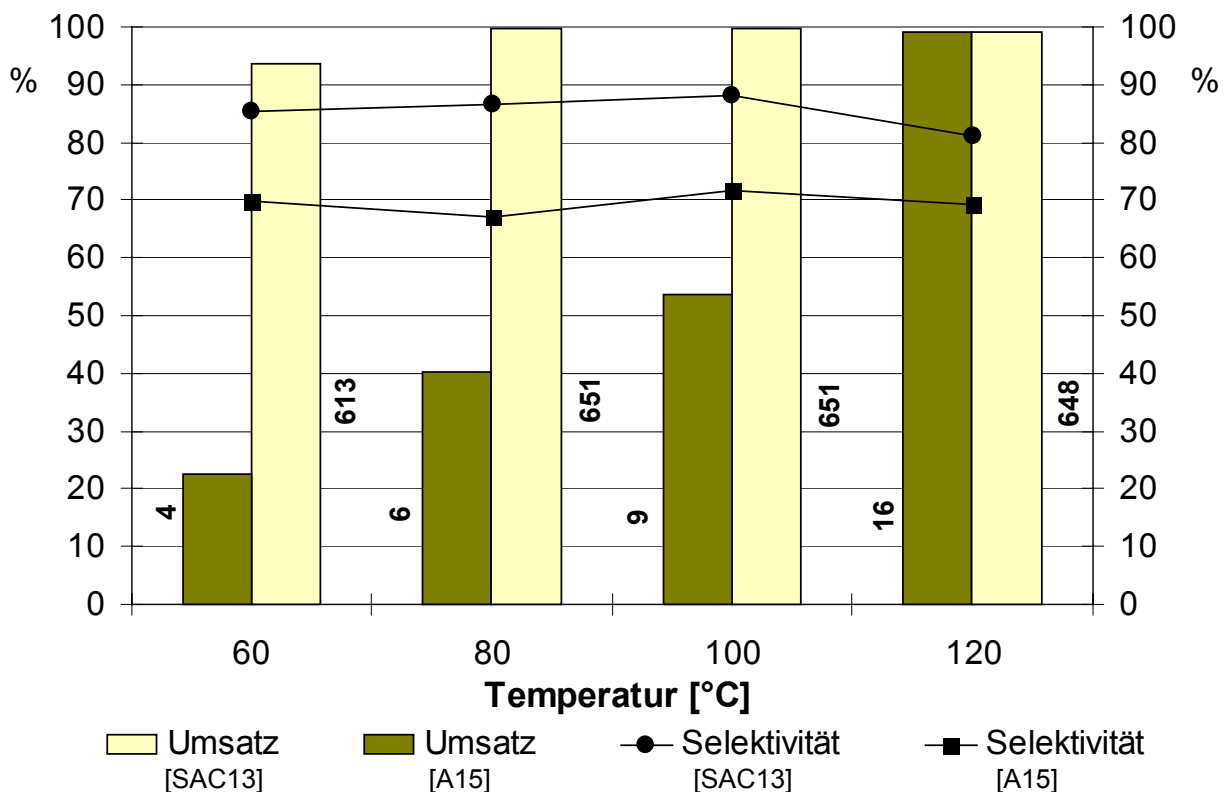


Abbildung 41: Temperaturabhängige Addition von Acrylsäure an Dicyclopentadien
 Reaktionsbedingungen: Säure/Dicyclopentadien=4:1(molar), T=80 °C;
 t=4h, 10 Gew.% Katalysator

Mit den Versuchsergebnissen, die in Abbildung 42 dargestellt sind, wird die Aktivität des SAC 13 noch deutlicher hervorgehoben. In dieser Abbildung sind Versuchsergebnisse dargestellt, bei denen das molare Verhältnis von Acrylsäure zu Dicyclopentadien von vier bis eins variiert wird. Es stellt sich heraus, daß bis zu einem molarem Verhältnis von zwei ein vollständiger Umsatz und sehr hohe Selektivitäten von mehr als 90% erzielt werden. Erst bei einem äquimolaren Verhältnis der Säurekomponente zu dem Olefin sinkt der Umsatz auf weniger als 50%. Die Selektivitäten sind in diesen dargestellten Versuchen durchweg höher als die aus

Abbildung 42. Wahrscheinlich kommt hier die nur halb so lange Reaktionszeit zum tragen. Es scheint, daß mit steigender Reaktionszeit die vermehrte Polymerisation der Produkte die final ermittelte Selektivität drückt.

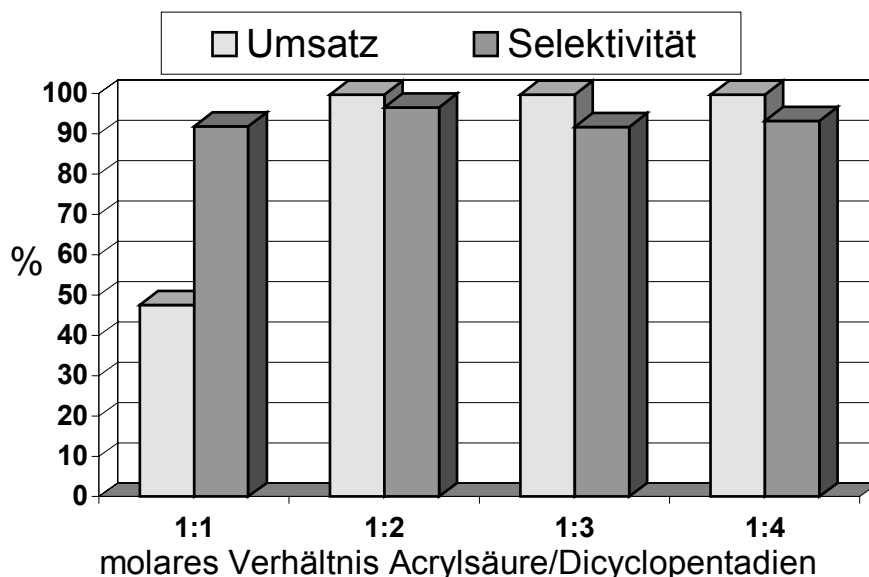


Abbildung 42: Addition von Acrylsäure an Dicyclopentadien in versch. Konzentrationen
Reaktionsbedingungen : T=80 °C; t=2h, 10 Gew.% Katalysator (SAC 13)

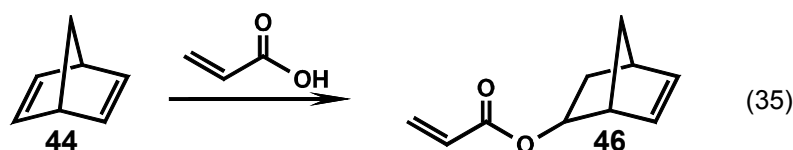
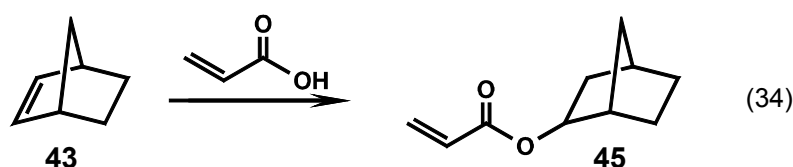
Nimmt man statt Acrylsäure, Methacrylsäure oder Dimethylacrylsäure als Carbonsäurekomponente, so bleibt der große Aktivitätsunterschied zwischen Amberlyst und Nafion/Silica Katalysatoren erhalten. Jedoch erhält man unter den gegebenen Bedingungen keinen vollständigen Umsatz mehr. In der Tabelle 7 sind verschiedene Umsatz- und Selektivitätswerte für die Addition von Methacryl- und Dimethylacrylsäure angegeben. Aufgrund der geringeren Säurestärke dieser Säuren wurde die Reaktionstemperatur auf 100 bzw. 120°C erhöht, daher sinkt die Selektivität der Methacrylsäureaddition aufgrund vermehrter Nebenreaktionen, wie Polymerisation und Acylierung, auf 81% bei einem nicht vollständigen Umsatz von 93% im Fall von auf Nafion basierenden Katalysatoren. Jedoch findet man mit Amberlyst A 15 nur noch einen Umsatz von 26% bei 120°C bzw. lediglich 9% bei 100°C und dies auch noch bei geringen Selektivitäten von weniger als 50%. Mit TON ist wieder die Stoffmenge des umgesetzten Dicyclopentadiens zur Anzahl der auf dem Katalysator befindlichen Säuregruppen dargestellt. Auch hier sind die kompositen Materialien wieder durchweg um mindestens zwei Größenordnungen aktiver .

Tabelle 7: Veresterung von **40** mit Methacryl- (Nr. 1-4) und Dimethylacrylsäure (Nr. 5-6), Carbonsäure im 4-fachen molaren Überschuß; 10 Gew.% Katalysator; t = 4h

Nr.	Katalysator	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON
1	SAC 13	120	93	81	608
2	Amberlyst 15	120	26	50	4
3	SAC 13	100	87	82	569
4	Amberlyst 15	100	9	44	1
5	SAC 13	120	40	88	262
6	Amberlyst 15	120	12	85	2

3.2.3. Additionsreaktionen von Acrylsäure an Norbonen und Norbonadien

Auch die Addition von Acrylsäure an Norbonen **43** und Norbonadien **44** wurde mit SAC 13 und dem Amberlyst Ionenaustauscher untersucht (Reaktionsgleichung 34, 35). Unter denselben Reaktionsbedingungen wie zuvor, jedoch bei niedrigeren Temperaturen zeigt sich, daß beide Ausgangsverbindungen, aufgrund des niedrigeren Molekulargewichts bzw. des mehrfach ungesättigten Charakters weitaus reaktiver sind. Zudem entsteht in beiden Fällen, im Gegensatz zu Dicyclopentadien, hier stets ein exo/endo Produktgemisch.



Im Fall von Norbonen **43** erzielen beiden Katalysatoren mit fast vollständigen Umsatz und sehr hohen Selektivitäten von mehr als 98% fast optimale Ausbeuten (Tabelle 8). Im Fall des Norbonadiens darf die Reaktionstemperatur 40°C nicht merklich überschritten werden, da sonst eine spontane Polymerisation eintritt. Wiederum läßt sich hier feststellen, daß bei einer geringen Reaktionstemperatur die auf Nafion basierenden Katalysatoren stets eine höhere Aktivität aufweisen. Während mit SAC 13 noch ein Umsatz von mehr als 60% erreicht wird, erzielt das Amberlystharz lediglich

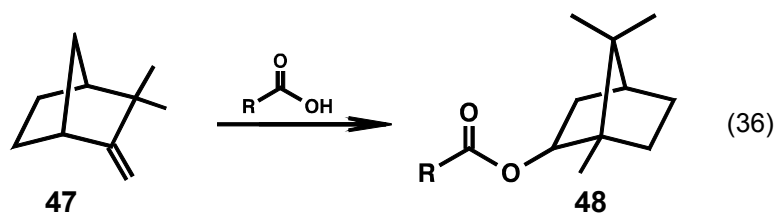
15%. Da in diesem Fall die Reaktionstemperatur wegen des Polymerisationsrisikos kaum variiert werden kann, stellt sich das Nafionmaterial als weit überlegen heraus.

Tabelle 8: Veresterung von **43** und **44** mit Acrylsäure, Acrylsäure im 4-fachem Überschuß, 10 Gew.% Katalysator, t=2h

Nr.	Edukt	Katalysator	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
7	43	SAC 13	80	97	98
8	43	Amberlyst 15	80	96	98
9	44	SAC 13	40	62	90
10	44	Amberlyst 15	40	15	94

3.2.4. Additionsreaktionen ungesättigter Carbonsäuren an Terpene

Unter den üblichen Reaktionsbedingungen und -temperaturen von 40 bis 100°C wurden auch die Addition von Essig- und Acrylsäure an Limonen und α -Pinen untersucht. Sowohl unter Nafion- als auch Amberlystkatalyse wurden sehr hohe Umsätze gefunden, aber es konnte kein deutliches Hauptprodukt ermittelt werden. So scheinen diese ungesättigten Verbindungen unter Säurekatalyse vor der eigentlichen Addition schnell zu zahlreichen verschiedenen Umlagerungsprodukten zu reagieren.



Nimmt man jedoch Camphen **47**, gemäß Schema 36 als Ausgangsolefin so erhält man weitaus bessere Resultate. Mit diesem Olefin erhält man sowohl mit auf Nafion basierenden Katalysatoren, als auch mit dem Amberlystharz schon unter recht milden Bedingungen sehr hohe Ausbeuten (Tabelle 9). Das Camphen scheint aufgrund der endständigen Doppelbindung hinreichend reaktiv zu sein, um unabhängig von der Säurestärke des Katalysators zu hohen Umsätzen zu führen. Weiterhin erfolgt auch in dieser Reaktion vor der eigentlichen Addition eine schnelle Isomerisierung, die fast ausschließlich zu einem Borneolgrundgerüst führt.

Selbst bei einer Temperatur von nur 20 °C werden mit beiden Katalysatoren Umsätze von über 90% bei durchweg hohen Selektivitäten von 85-92% erreicht. Dies entspricht den Ergebnissen, welche in der Patentliteratur mit Amberlyst als Katalysator beschrieben werden.[146]

Tabelle 9: Veresterung von **47** mit Essig- und Acrylsäure bei verschiedenen Temperaturen, Carbonsäure im 4-fachen Überschuß, 10 Gew.% Katalysator, t =2h

Nr.	Carbonsäure	Katalysator	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
11	Essigsäure	SAC 13	80	88	87
12	Essigsäure	Amberlyst 15	80	88	88
13	Acrylsäure	SAC 13	60	94	92
14	Acrylsäure	Amberlyst 15	60	93	85
15	Acrylsäure	SAC 13	20	94	87
16	Acrylsäure	Amberlyst 15	20	93	89

Bei Additionsreaktionen von Carbonsäuren an cyclischen Olefinen zeigt sich, daß per se davon ausgegangen werden kann, daß Nafion/Silica nanokomposite Materialien dem ursprünglichen Harz weit überlegen sind. Auch zeigen diese stets eine höhere Aktivität als Amberlystharze sowohl im Vergleich der Anzahl der Säurezentren als auch bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Insbesondere wird der Aktivitätsunterschied besonders bei niedrigeren Reaktionstemperaturen sehr deutlich. Auffällig ist jedoch der große Aktivitätsunterschied im Vergleich von ungesättigten zu gesättigten Carbonsäuren, insbesondere bei der Essig-, Propion- und der Acrylsäure als Additions Komponenten. Dieser Aktivitätsunterschied läßt sich nur schwerlich allein auf die relativ gering verschiedenen Säurestärken bzw. Nukleophilien der beteiligten Säuren erklären lassen (s. Abbildung 43). Während mit SAC 13 und Acrylsäure als Additions Komponente eine Aktivitätssteigerung zu verzeichnen ist, verhält sich die Aktivitätsänderung im Falle des Amberlystharzes indifferent. Wo liegt also die Ursache, daß im Falle des Nafionkatalysators eine deutliche Aktivitätssteigerung auftritt, sobald ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt werden, während ein Amberlystkatalysator keine konkrete Aktivitätsänderung aufweist?

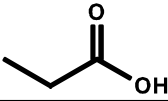
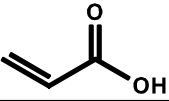
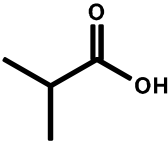
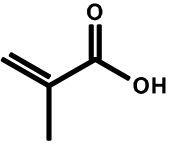
		4.87		4.25
Umsatz [%]	50,4		99,8	
Selektivität [%]	92,2		99,3	
		4.81		4.66
Umsatz [%]	37,1		62,7	
Selektivität [%]	94,9		85,7	

Abbildung 43: Umsätze und Ausbeuten der Addition verschiedener Carbonsäuren an Dicyclopentadien und deren Säurestärke, pKa-Werte neben den Formeln

Hilfreich bei dieser Klärung kann eine Veröffentlichung von Farçasiu sein. Mittels MAS-NMR kann dort gezeigt werden, daß die Säurestärke von Nafionharzen stark gesteigert wird, wenn zusätzlich katalytische Mengen von Hexafluorisopropanol oder Perfluoressigsäure vorhanden sind. Gleichmaßen wird auch die katalytische Aktivität in Alkylierungsreaktionen gesteigert.[150] Dies wird dadurch erklärt, daß die genannten Moleküle bzw. ihre Anionen auf der Nafionoberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage sind, die negative Ladung der Sulfonsäureaggregate zusätzlich zu delokalisieren. Dies führt zu einer größeren Säurestärke des Materials, da die konjugierte Base nun noch schwächer ist als ohne die Anwesenheit von Hexafluorisopropanol. Eine strukturelle und elektronische Ähnlichkeit zwischen Perfluoressigsäure und Acrylsäure scheint hier aber durchaus gegeben, da beide an denselben geometrischen Orten im Molekül sowohl Akzeptor- als auch Donoreigenschaften aufweisen (Abbildung 44). So kann die durch die Acrylsäure initiierte größere Säurestärke für die auffällig größere Aktivität bei den Additionsreaktionen ursächlich sein

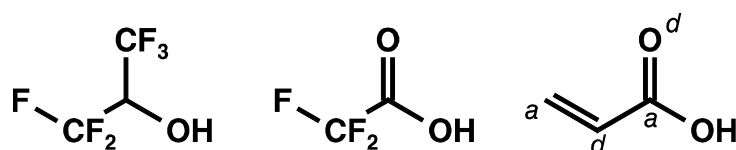
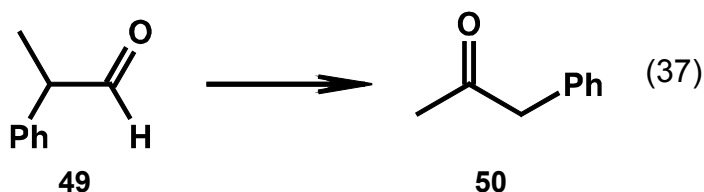


Abbildung 44: Strukturelle und elektronische Verwandtschaft von fluorierten Verbindungen und Acrylsäure

4. Umlagerung von 2-Phenylpropanal zu Phenylacetone

Die säurekatalysierte Umlagerung von Aldehyden bzw. Ketonen zu isomeren Carbonylverbindungen ist in mechanistischer Sicht eine recht komplexe Reaktion. Um gemäß Reaktionsgleichung 37 vom 2-Phenylpropanal **49** (Hydratropaldehyd) zum Phenylacetone **50** zu gelangen, bedarf es der Verschiebung mindestens zweier Molekülgruppen oder Atomen.[151] Dabei hängt es ausschließlich von der Natur der Ausgangsverbindung ab, welche der Molekülgruppen wandern. Ob diese Wanderung konzertiert oder konsekutiv in einem ionischen Mechanismus erfolgt, ist noch nicht zur Gänze geklärt.



Einigkeit besteht jedoch dahingehend, daß die Art des Katalysators auf die eigentliche Natur der Reaktion keinerlei Einfluß hat.[152] Dies wird untermauert, da sehr verschiedene Heterogenkatalysatoren, diese Reaktion recht gut katalysieren. Herauszuheben ist in diesem speziellen Fall, die Patentliteratur von Hölderich et al. in der insbesondere der Einsatz von Eisenpentasilzeolithen besonders vorteilhaft ist.[9, 153] Es wird beschrieben, daß es in einer kontinuierlichen Gasphasenreaktion bei 400°C gelingt, Phenylacetone in über 90 prozentiger Ausbeute zu erhalten. Diese Reaktion wird technisch durchgeführt und ist insofern von industriellem Interesse, da die Ausgangsverbindungen recht einfach über eine Oxosynthese zugänglich sind.[10] Die Produkte, nicht symmetrisch substituierte Ketone, kann man alternativ nur durch die gemischte Kondensation von Carbonsäuren herstellen. Diese Reaktion hat jedoch den Nachteil, daß sie zu uneinheitlichen Produkten führt und zudem durch die Decarboxylierung CO₂ verbraucht.[9]

Im Labormaßstab werden die Aldehyde in konzentrierter Schwefelsäure bei ca. 100°C in die Ketone überführt. Das oben aufgeführte gewünschte Produkt Phenylacetone und dessen Derivate können abweichend von einer Einstufensynthese auch zweistufig von 2-Phenylpropen ausgehend hergestellt werden. Das Phenylpropen wird in der ersten

Stufe mit H_2O_2 zu dem endständigen Epoxid, 2-Phenylepoxypropan, oxidiert und in der zweiten Stufe zu Phenylaceton umgelagert.[154]

Die ersten Versuche zur Umlagerung von 2-Phenylpropanal mittels Nafionkatalysatoren wurden in der kontinuierlichen Flüssigphase durchgeführt. Dazu wurden die hochsiedenden Lösungsmittel Sulfolan und Nitrobenzol eingesetzt.

Tabelle 10 zeigt die eingestellten Reaktionsparameter. Bei allen Versuchen kann in keinem Fall das gewünschte Produkt **50** nachgewiesen werden. Trotzdem bei einer Katalysatorbelastung von $\text{WHSV}=1\text{h}^{-1}$ die Verweilzeit der Eduktlösung immerhin 12 Minuten beträgt, scheint keinerlei meßbare Reaktion einzutreten, unabhängig davon ob Sulfolan oder Nitrobenzol eingesetzt worden ist.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen bei der kontinuierlichen Flüssigphasenisomerisierung von 2-Phenylpropanal **49**; TOS=1h; 1g SAC 13

Lösungsmittel	Lösungsmittel/ 2-Phenylpropanal [g/g]	T [°C]	WHSV [h^{-1}]
Sulfolan	4	200	1;2;3;4
Nitrobenzol	4	200	1;2;3;4
Sulfolan	4	250	2;4
Sulfolan	9	200	2

Daher wurde im folgenden auf den Einsatz eines flüssigen Lösungsmittels verzichtet und die Reaktion bei erhöhter Temperatur in einer kontinuierlichen Gasphase weiter untersucht. Abbildung 45 zeigt die ermittelten Ergebnisse mit SAC 13 als Katalysator, sowie zum Vergleich ein Fe-MFI Zeolith. Der SAC 13 Katalysator wurde bei Temperaturen von 250 und 300°C mit einem N_2 -Trägergasstrom von 4l/h, sowie bei 225 und 250°C und einem Trägergasstrom von 6l/h eingesetzt. Um eine gewisse Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde im Gegensatz zur technischen Anwendung der Fe-MFI Zeolith bei 300°C und nicht bei 400°C getestet. Die Temperaturerhöhung im Falle des SAC 13 Katalysators bei einem Trägergasstrom von 4l/h führt nach TOS=1h zu einem deutlichen Rückgang des Umsatzes von 43 auf 17%. Auch die Selektivität verschlechtert sich von 54 auf 48%. Es scheint, daß bei einer Temperatur von 300°C der Katalysator durch den zu großen Wärmeeintrag zerstört wird, so daß der Umsatz sinkt. Bei einer höheren Trägergasgeschwindigkeit führt eine

Temperaturerhöhung von 225 auf 250°C noch zu einer Erhöhung im Umsatz von 30 auf 37%. Jedoch nimmt die Selektivität wiederum von 56 auf 51% ab. Vergleicht man dies mit dem Ergebnis, welches mittels einem Fe-MFI Zeolithen erreicht worden ist, so erscheint das Nafionmaterial wenig konkurrenzfähig. Bei einer Reaktionstemperatur von 300°C erhält man mit dem Zeolithen sowohl einen viel höheren Umsatz von 77%, als auch eine viel höhere Selektivität von 82%. Zusätzlich muß in Betracht gezogen werden, daß die Reaktionsbedingungen für den Zeolithen bei weitem noch nicht optimal sind. Bei diesem Prozeß am Fe-Zeolithen erreicht man bei der optimalen Reaktionstemperatur von 400°C eine Ausbeute von 98%.

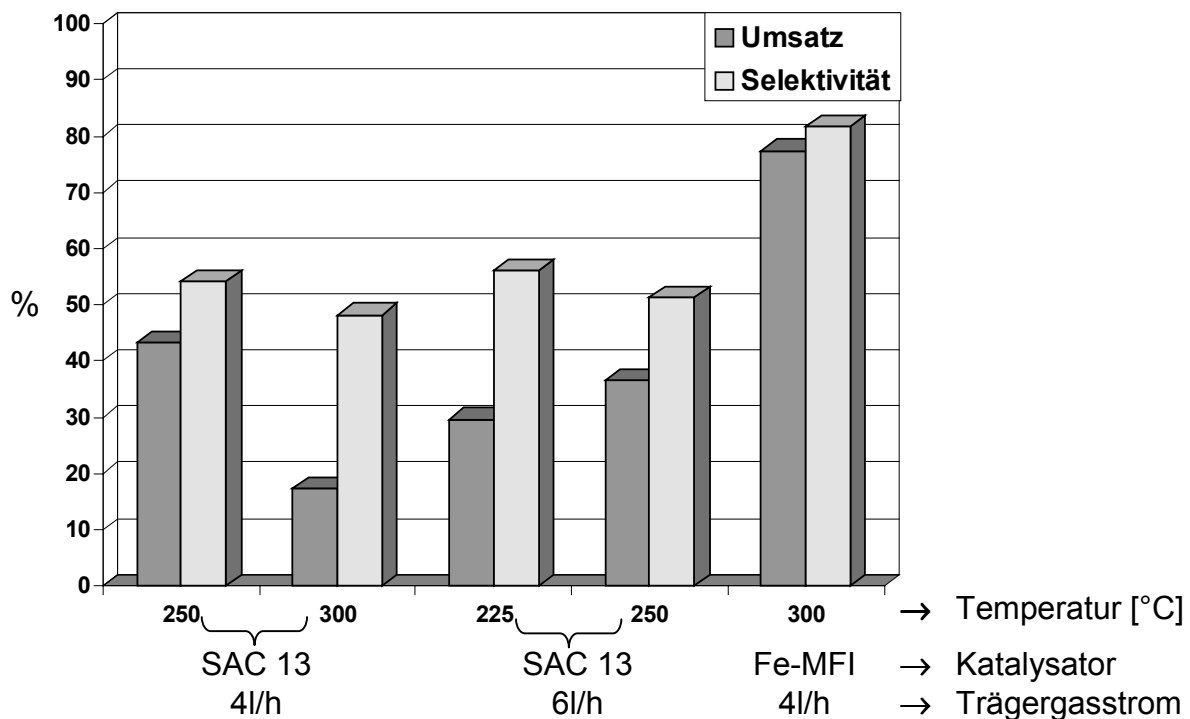


Abbildung 45: Umlagerung von 2-Phenylpropanal bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Katalysatorbelastungen; TOS=1h, 2,5g Katalysator, WHSV=2h⁻¹

Da im Falle der MFI-Zeolithen die aluminiumhaltigen Modifikationen in dieser Reaktion auch schlechte Ergebnisse geben, die eisenhaltigen jedoch ein hervorragendes Potential aufweisen, geht man davon aus, daß in dieser Reaktion weniger eine Brønstedacidität gefordert ist, denn eine Lewisacidität. Daher wurden im folgenden Nafion/Silica komposite Materialien mittels Ionentausch modifiziert. Dazu wurde der Katalysator über Nacht in einer abgemessener Lösung, die ca. 50 mmol/l Eisen-, Lanthan- oder Ytterbiumnitrat enthält, gerührt. Nach Filtration, Waschen mit Wasser und Aceton und Trocknung erhält man einen Ionenaustauscher in dem ein

gewisser Teil der Protonen gegen die Metallkationen ausgetauscht worden ist. Der Metallgehalt bzw. das Maß des Austausches wurde auf zweierlei Arten bestimmt. Zum einen wurde mittels ICP die Metallsalzkonzentration in der Waschlösung nach dem Ionentausch bestimmt, zum anderen wurde der Protonengehalt des getauschten Katalysators mittels Titration bestimmt.

Abbildung 46 zeigt die Ergebnisse der Umlagerung mit den komplett bzw. halb ionengetauschten Katalysatoren, im Vergleich zum ursprünglichen nicht getauschten Material. Werden die Protonen durch Eisenionen getauscht, so erhält man unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen weitaus vielversprechendere Ergebnisse als mit dem ursprünglichen Material. So steigt der Umsatz von 43 auf 67% für den zur Hälfte mit Eisenionen ausgetauschten Katalysator. Auch die Selektivität wird von 54 auf 66 gesteigert. Ein komplett mit Eisenionen getauschte Katalysator zeigt die gleiche Selektivität, im Umsatz steht dieser dem halb ionenausgetauschten Katalysator ein wenig nach. Mit Lanthanionen getauschtes Material zeigt auch bessere Resultate als das ursprüngliche Material. Sowohl der Umsatz als auch die Selektivität sind erhöht. Insbesondere das komplett mit Lanthanionen ausgetauschte Material zeigt eine hohe Selektivität von 74%. Das mit Ytterbiumionen getauschte Material setzt diesen Trend

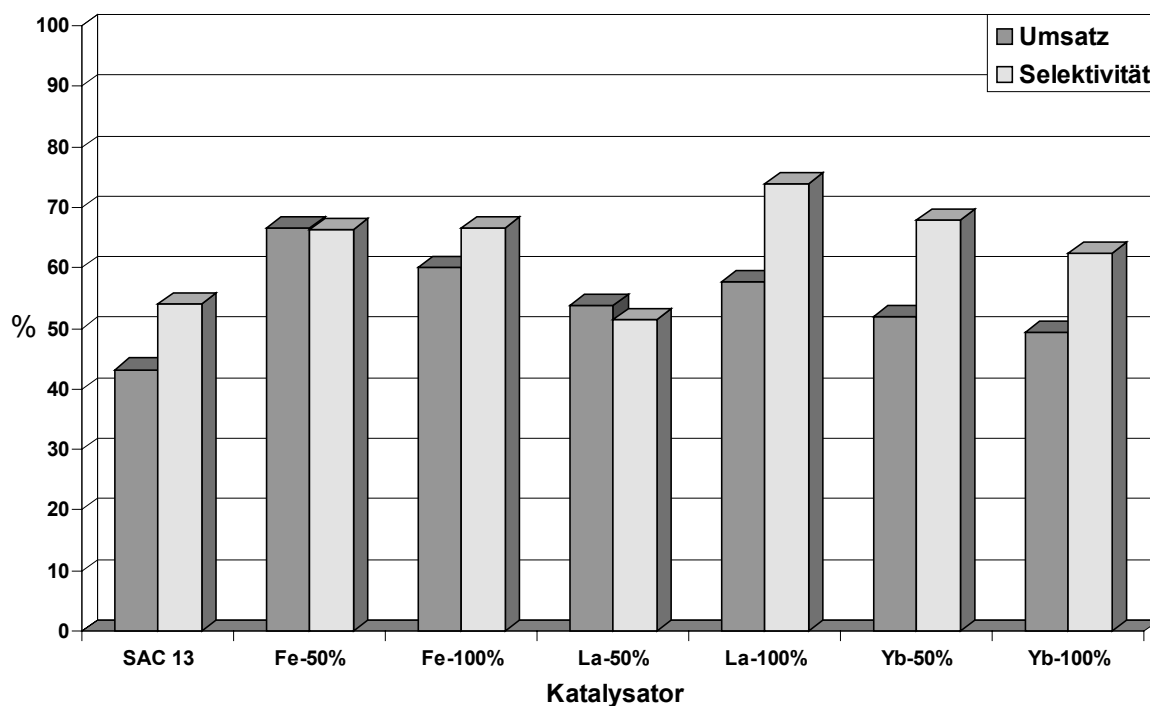


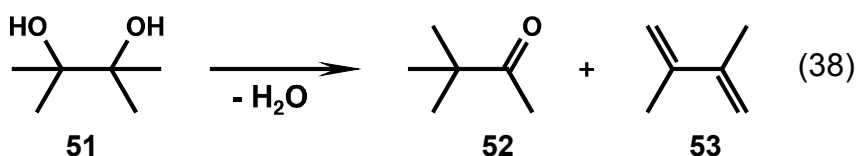
Abbildung 46: Umlagerung von 2-Phenylpropanal **48** mit verschiedenen ionengetauschten Katalysatoren; Reaktionsbedingungen: $T=250^{\circ}\text{C}$, $\text{TOS}=1\text{h}$, $\text{WHSV}=2\text{h}^{-1}$, 2,5g Katalysator, 4l/h N_2

fort. Auch hier sind Umsätze wie auch Selektivitäten im Vergleich zum ursprünglichen Material gestiegen.

Dies bestätigt die Feststellung, daß für diese Reaktion in erster Linie lewissaure Zentren vorteilhaft sind. Worin der Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse der einzelnen ionengetauschten Materialien untereinander liegt, kann mit den vorliegenden Experimenten nicht schlüssig erklärt werden. Der gesamte Anteil der getauschten Protonen kann zwar in einfacher Weise geklärt werden, jedoch nicht die eigentliche Verteilung der Ionen im Material. So stellt sich die Frage, ob die in den zu 50% ausgetauschten Katalysatoren enthaltenen Metallionen, sich gleichmäßig über das Nafion verteilen oder ob die sulfonsäurehaltigen Aggregate immer erst komplett ausgetauscht werden. Des weiteren ist nicht bekannt in wieweit sich die Morphologie aufgrund der größeren elektrischen Felder, bedingt durch die dreiwertigen Ionen, des Harzes ändert. Doch muß hier herausgestellt werden, daß nicht nur das ursprünglich protonenhaltige Material als Katalysator dienen kann, sondern auch das mit mehrwertigen Ionen ausgetauschte Komposit. Im Vergleich zu dem untersuchten Fe-MFI Zeolith sind die in dieser Reaktion festgestellten Ergebnisse jedoch bei weitem nicht vergleichbar.

5. Pinacol-Pinacolon Umlagerung

Die säurekatalysierte dehydratisierende Umlagerung von vicinalen Diolen führt zu nicht symmetrisch substituierten Ketonen. Benannt ist diese Reaktionsart nach der Umlagerung von 2,3-Dimethylbutan-2,3-diol (Pinacol) **51** zu 3,3-Dimethylbutan-2-on (Pinacolon) **52** (Reaktionsgleichung 38).[155] Bei höheren Reaktionstemperaturen kann, sowohl heterogen als auch homogen katalysiert, durch zweimalige Wasserabspaltung das Nebenprodukt 2,3-Dimethylbutadien **53** entstehen.



Diese Reaktion läßt sich recht einfach ohne den Einsatz eines Lösungsmittels durchführen. In Abbildung 47 sind zwei Experimente mit SAC 80 und Amberlyst A 15 als Katalysatoren aufgeführt, in denen lediglich 10g Pinacol und 1g Katalysator bei

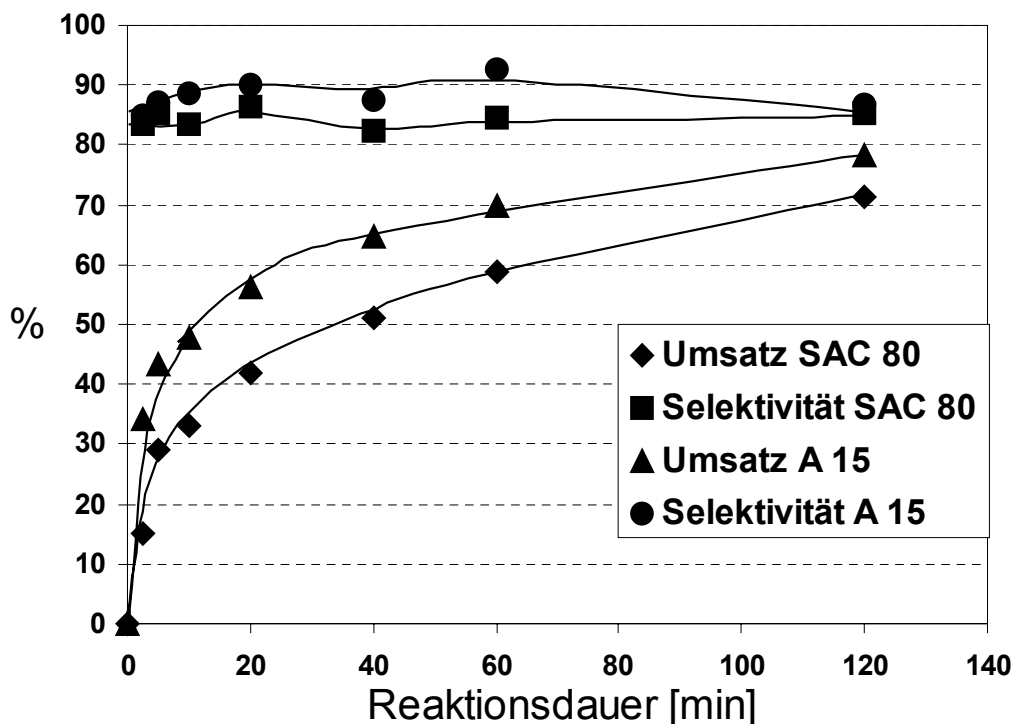


Abbildung 47: Pinacol Umlagerung, Reaktionsbedingungen: T=120°C, 10g Pinacol **51**, 0,5g Katalysator

120°C gerührt werden. Sowohl der Umsatz als auch die Selektivität zum Pinacolon **52** wurden mit fortschreitender Versuchsdauer gemessen. Die Umsatzkurve der Amberlystkatalyse beginnt eindeutig steiler als die unter Nafionkatalyse. Nach 120

Minuten sind mit dem Amberlystharz 78%, mit SAC 80 lediglich 71% des Edukts verbraucht. Die Selektivität zum Pinacolon ist für beide Katalysatoren während der gesamten Reaktionsdauer relativ konstant zwischen 85 und 90%. Als Nebenprodukt entsteht fast ausschließlich das Butadienderivat **52**. Da die Selektivität von Beginn an konstant ist, liegt die Vermutung nahe, daß die Bildung des Butadienderivats parallel zu der Umlagerung stattfindet und nicht in einer Folgereaktion aus dem Produkt Pinacolon.

Interessanterweise ändert sich das Umsatzverhalten für die beiden Katalysatorarten mit Änderung der Versuchstemperatur recht drastig. In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der Pinacolumlagerung über Amberlyst A 15 und SAC 13 bei verschiedenen Versuchstemperaturen, im Bereich von 80-160°C, dargestellt.

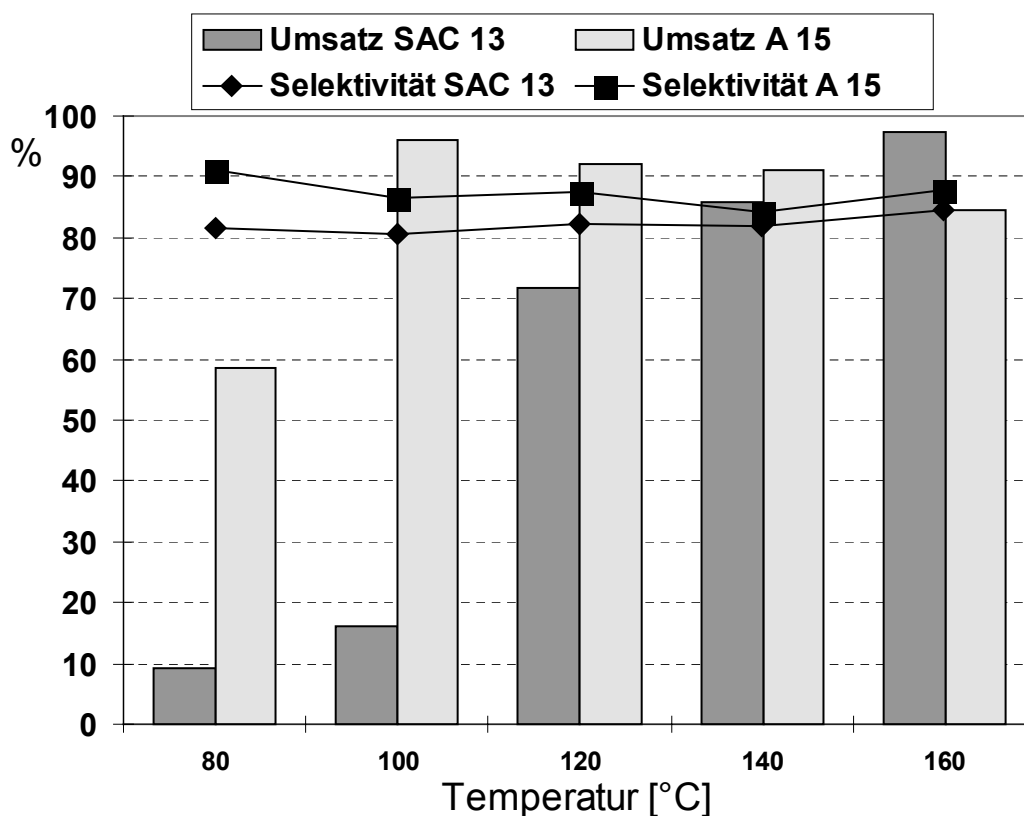


Abbildung 48: Pinacol Umlagerung bei verschiedenen Temperaturen, Reaktionsbedingungen: t=2h, 0,3g Katalysator, 3g Pinacol, kein Lösungsmittel; Glasautoklavenversuche bei 160°C

Bei 80°C erhält man mit A 15 einen Umsatz von 58%, während der SAC 13 Katalysator nur 9% umsetzt. Bei 100-140°C zeigt das A 15 sein Optimum mit Umsätzen, die stets über 90% liegen. Die sind höher als in der vorherigen Abbildung, da die relative Katalysatormenge verdoppelt wurde. Bei 160°C, in Glasautoklaven

durchgeführte Versuche, fällt der Umsatz unter die 90 Prozentmarke. Hier scheint die ab 120°C einsetzende Zerstörung des Polymers so schnell fortzuschreiten, daß der Umsatz gesenkt wird. Mit SAC 13 als Katalysator steigt der Umsatz bei der Temperaturerhöhung von 80 auf 100°C nur recht wenig. Der Umsatzsprung von 16 auf 72% findet erst bei der Temperaturerhöhung auf 120°C statt. Bei weiterer Temperatursteigerung erreicht der Umsatz schließlich den höchsten Wert von 98% bei 160°C. Im Gegensatz zum Amberlyst ist das auf Nafion basierende Material bei dieser Temperatur noch völlig stabil. Die Selektivität ist in den Experimenten mit A 15 stets ein wenig höher als in den Versuchen mit dem Nafionkatalysator. Hier scheint durch die größere Säurestärke des perfluorierten Harzes die vollständige Dehydratisierung zum Butadienderivat besser katalysiert zu werden. Jedoch sind die Selektivitäten mit dem Nafionkatalysator immer noch sehr zufriedenstellend zwischen 80 und 85%.

Der erst bei 120°C einsetzende Umsatzsprung von 16 auf 72% kann mit dem bei der Reaktion freigesetzten Wasser in Verbindung gebracht werden. Da Wasser sehr viel basischer als das Eduktmolekül ist, bildet es ein sehr viel stärkeres Addukt mit den Sulfonsäuregruppen, so daß nachfolgende Pinacolumoleküle nicht mehr stark genug protoniert werden. Das gleiche findet natürlich auch im Falle von Amberlyst statt, jedoch hat das Amberlystharz 40mal mehr Säuregruppen auf der Oberfläche, welche zudem eine geringere Säurestärke aufweisen und an jeweils einer Phenylgruppe im Harz gebunden sind, somit in separater Anordnung vorzufinden sind. Im Nafionharz stehen die Sulfonsäuregruppen enger und clustergleich zusammen, so daß es vorstellbar ist, daß pro Wassermolekül ein größerer Anteil an Sulfonsäuregruppen gebunden wird. Bei den Experimenten mit einer Reaktionstemperatur von 120°C konnten an der Kühlschlange des Rückflußkühlers Wassertropfen wahrgenommen werden. Durch die apparative Anordnung, bestehend aus einem für die geringe Menge Reaktionslösung relativ großen Kolben und einen dementsprechend großen Rückflußkühler, kann durch die beobachtete Kondensation des Wassers an den Kühlschlangen demnach das Wasser dem Reaktionsgemisch entzogen worden sein. Dies würde den sprunghaften Anstieg des Umsatzes bei Erhöhung der Reaktionstemperatur, über den Siedepunkt des Wassers hinaus, erklären.

Ein weiterer Hinweis darauf, daß die Anzahl der Säuregruppen einen größeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit als deren Stärke oder Zugänglichkeit hat, geben die Versuchsergebnisse, welche in Abbildung 49 dargestellt sind.

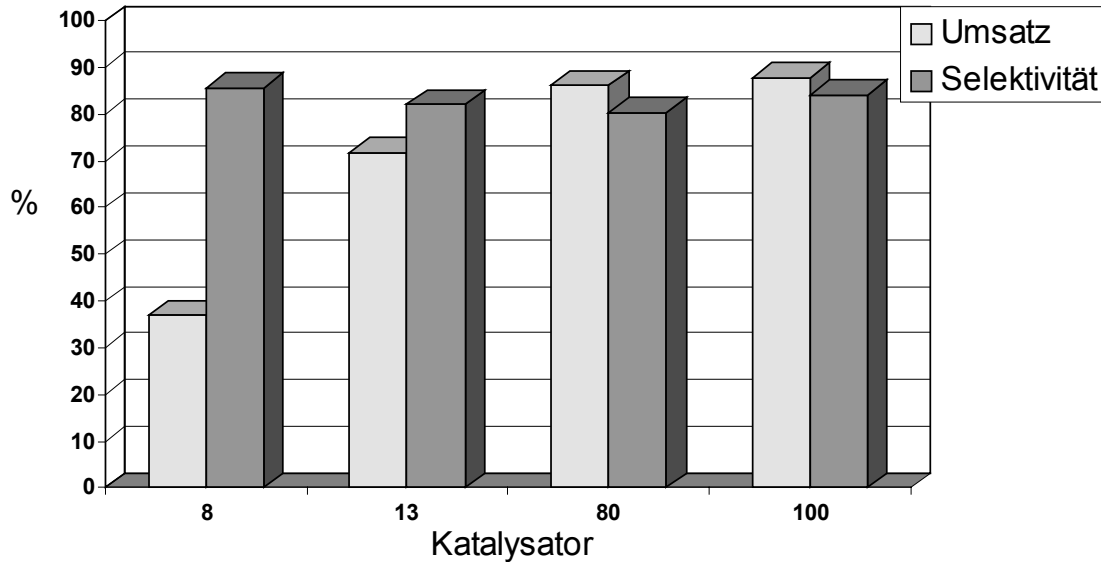


Abbildung 49: Pinacol Umlagerung über Nafionkatalysatoren, Reaktionsbedingungen wie in Abbildung 48

Unter Reaktionsbedingungen, wie in Abbildung 49 dargestellt, wurde in diesen Versuchen die gleiche Menge an Nafion/Silica Katalysatoren mit verschiedenen Nafiongehalt eingesetzt, sowie das ursprüngliche Harz NR 50. So steigt der Umsatz beginnend von 37% mit SAC 8 über 72% mit SAC 13 bis auf 86% mit SAC 80 als Katalysator. Überraschenderweise zeigt das silicafreie, ursprüngliche Harz Nafion NR 50 einen nochmals höheren Umsatz von 88%. Hier scheint die Polarität des Pinacols genügend groß um das gelartige Harz hinreichend aufquellen zu lassen, daß alle Sulfonsäuregruppen zugänglich sind. Im Vergleich zu Literaturdaten sind die erhaltenen Ergebnisse durchaus vergleichbar mit denen, die mit Zeolithen als Katalysatoren erreicht worden sind.[156] Die Nafion/Silica Materialien zeigen in dieser Reaktion nicht unbedingt Vorteile weder gegenüber alternativen Materialien, wie Amberlyst A 15 oder Zeolithen, noch gegenüber dem ursprünglichen Material. Daher scheint Nafion/Silica Katalyse bei dieser Art von Reaktion nur dann interessant, wenn alternative Katalysatoren keine befriedigende Ergebnisse liefern. Dies kann der Fall sein, wenn weniger reaktive Edukte eingesetzt werden, so daß größere Säurestärken und höhere Reaktionstemperaturen vonnöten sind, bei denen Harze auf Styrol/Divinylbenzol Basis nicht mehr stabil sind.

6. Kondensation von Carbonsäuren

Die Kondensation von Carbonsäuresalzen zu Ketonen wurde schon zu Anfang diesen Jahrhunderts entdeckt.[157] Später gelang diese Kondensation auch mit den freien Säuren in kontinuierlicher Reaktionsführung. Als Katalysatoren dienen z.B. Thoriumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid oder gar Tiefseemanganknollen.[158] Später wurde die Synthese weiter verbessert, indem Metalloxide auf Trägermaterialien benutzt worden sind, insbesondere hat sich Titandioxid in der Anatas Modifikation bewährt.[159] Aber auch mit zeolithischen Materialien gelingt diese Reaktion recht gut.[160]

Daher wurde die Kondensation von Essigsäure mit Pivalinsäure auch mit auf Nafion/Silica basierenden Katalysatoren untersucht (Reaktionsgleichung 39).

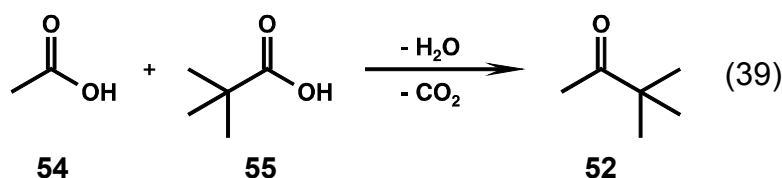


Tabelle 11 zeigt die recht eindeutigen Versuchsergebnisse. Neben SAC 13 wurden auch sämtliche ionenausgetauschten Materialien gemäß Kapitel C 4. eingesetzt. Jedoch sind die Ergebnisse in Bezug auf die Selektivität zum Pinacolon **52** in allen Fällen sehr bescheiden. In allen Versuchen konnte das gewünschte Produkt nur in Spuren nachgewiesen. Die Hauptreaktion besteht in der Decarboxylierung der Pivalinsäure zu Isobutan. Zwar wurde nur die unter Wasserkühlung kondensierende flüssige Phase analysiert, so daß weder der CO₂- noch der Isobutangehalt in der Gasphase gemessen wurde, doch konnten in der Flüssigphase keinerlei Folgeprodukte

Tabelle 11: Kondensation von Essigsäure **54** und Pivalinsäure **55** in der kontinuierlichen Gasphase, Reaktionsbedingungen: 2,5g Katalysator (SAC 13, Yb₅₀, Yb₁₀₀, La₅₀, La₁₀₀, Fe₅₀, Fe₁₀₀), Essigsäure Pivalinsäureverhältnis=4, Trägergasstrom N₂=4l/h, WHSV=1h⁻¹, Umsatz bezogen auf Pivalinsäure

Reaktionstemperatur [°C]	Umsatz [%]	Selektivität [%]
250	100	<1
180	40-60	<1

aus der Pivalinsäure nachgewiesen werden. Lediglich Folgeprodukte aus der Kondensation der Essigsäure, als Essigsäureanhydrid und Aceton, konnten in geringen Mengen beobachtet werden.

Es scheint, daß die auf Nafion basierenden Katalysatoren, auch in der ionengetauschten Form, bei weitem zu sauer sind, so daß lediglich die Decarboxylierung der Pivalinsäure stattfindet. Selbst bei geringeren Reaktionstemperaturen, von 180°C, bei der die Pivalinsäure nicht mehr vollständig decarboxyliert wird, kann das gewünschte Produkt auch nur in Spuren im flüssigen Produktgemisch nachgewiesen werden.

D Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist die explorative Untersuchung von neu entwickelten nanokompositen Nafion/Silica Katalysatoren in industriell relevanten organischen Reaktionen unter chemisch-technischen Gesichtspunkten im Vergleich zu dem ursprünglichen reinen Ausgangsmaterial Nafion NR 50 sowie zu alternativen Katalysatoren, auf der Basis von polymeren Ionenaustauschern und auf der Basis von Materialien mit zeolithischen Strukturen.

Durch das Einbetten von Nafionpartikeln im Nanomaßstab in eine starre großporige Silicamatrix mit großer Oberfläche erhält man ein nanokomposites Material mit stark verbesserten Ad- und Desorptionseigenschaften. Damit sind auch die katalytischen Eigenschaften stark verbessert. Außerdem können die neuen Materialien in Gasphasenreaktionen eingesetzt werden, welche für das ursprüngliche Harz nicht sinnvoll sind, da dieses nur in einem aufgequollenem Zustand eine katalytische Aktivität aufweist.

In der Dimerisierung von α -Methylstyrol zeigen sich die Nafion/Silica Materialien um mehrere Größenordnungen aktiver als das reine Nafionharz und als der alternative polymere Ionenaustauscher Amberlyst A15.

In Friedel Crafts Acylierungsreaktionen sind die Ausbeuten über Nafion/Silica Katalysatoren in erster Linie von der Aktivität der eingesetzten aromatischen Verbindungen abhängig. Anisol läßt sich mit Essigsäureanhydrid in über 70 prozentiger Ausbeute umsetzen. Die kompositen Materialien sind damit ähnlich aktiv wie in technischen Prozessen eingesetzte zeolithische Materialien. Weniger aktivierte aromatische Verbindungen, wie Xylol, Toluol oder gar Benzol, lassen sich mit C_2 -Acylierungsreagenzien nur recht ungenügend umsetzen. Die Acylierung mit Phenylcarbonsäurechloriden als Acylierungskomponenten jedoch verläuft sehr vielversprechend und mit hohen Ausbeuten, sogar mit wenig aktivierten aromatischen Verbindungen. Besonders glatt mit über 95%iger Ausbeute läßt sich hier Anisol acylieren. Besonders vorteilhaft in dieser Reaktion ist, daß die kompositen Materialien im Vergleich zu alternativen Katalysatoren, auf Basis von polymeren

Styrol/Divinylbenzol oder zeolithischen Strukturen, nicht von dem entstehenden Chlorwasserstoff angegriffen werden.

In der Fries Umlagerung von Phenylacetat, ein Syntheseschritt im Prozeß zu Darstellung des Schmerzmittels Paracetamol, haben die kompositen Materialien wiederum verbesserte Eigenschaften als das Ausgangsharz. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß mit dem Einsatz von Phenol als Lösungsmittel die Selektivität der Reaktion von bisher 50 auf weit über 90% gesteigert werden kann, da das Phenol die als Nebenreaktion auftretende Esterspaltung von Phenylacetat zu Phenol und Keten zurückdrängt. Derselbe Effekt konnte auch in dem System p-Kresylacetat mit p-Kresol als Lösungsmittel beobachtet werden.

Unter diesen Voraussetzungen sind aber die auch Selektivitäten mit Katalysatoren auf BEA-Zeolithbasis in gleichem Maße gesteigert worden. Auch zeigt dieser Zeolith eine etwas größere katalytische Aktivität als die kompositen Materialien auf.

Bei der elektrophilen Addition von Carbonsäuren an ungesättigten monocyclischen Kohlenwasserstoffen zeigen die kompositen Materialien geringere Aktivität als der polymere Ionenaustauscher Amberlyst A15. Hier zeigt sich, daß bei Reaktionen die zur Katalyse eine nur weniger große Säurestärke benötigen, die Anzahl der Säuregruppen auf dem Katalysator ausschlaggebend für die letztendlichen Ausbeuten sind. Das Amberlystharz besitzt die über 40fache Menge an Sulfonsäuregruppen als das bewährte 13 Gewichtsprozent Nafion enthaltene Komposit (SAC 13).

Bei weniger aktiven ungesättigten Verbindungen spielt die Säurestärke jedoch wieder eine ausschlaggebende Rolle. Bei der elektrophilen Addition von Carbonsäuren an Dicyclopentadien sind die kompositen Materialien katalytisch weitaus aktiver als das ursprüngliche Harz Nafion NR 50. Im Vergleich zum Amberlystharz A 15 werden mit dem kompositen Material SAC 13 über zwei Größenordnungen mehr Eduktmoleküle umgesetzt, bezogen auf die Menge der auf dem Katalysator befindlichen Säuregruppen. Insbesondere die Addition von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acryl- und Methacrylsäure, ist mit dem kompositen Material auch schon bei geringen Reaktionstemperaturen sehr erfolgreich. Dies scheint auf einen Delokalisierungseffekt zu beruhen, den die ungesättigten Säuren auf die verbleibende negative Ladung des Ionenaustauschers ausüben.

Die Addition von Wasser an Cyclohexen jedoch wird in keinsten Weise von Nafionmaterialien katalysiert. Es scheint die Hydrophilie des perfluorierten Ionenaustauschers und auch die Basizität des Wasser so groß, daß keine organischen Moleküle in nennenswertem Maße zur Nafionoberfläche diffundieren können. Bei allen untersuchten Reaktionen in denen Wasser anwesend ist oder durch die Reaktion entsteht, wie z.B. bei der Pinacol Umlagerung, sinkt die katalytische Aktivität des Materials rapide.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die kompositen Materialien generell in kontinuierlichen Gasphasenreaktionen als Katalysator eingesetzt werden können. In den ausgewählten Reaktionen jedoch, die Umlagerung von 2-Phenylpropanal zu Phenylaceton, die Kondensation von Carbonsäuren zu Ketonen und die Fries Umlagerung in der Gasphase, zeigen die kompositen Materialien eine weitgehend geringere Selektivität und geringere Umsätze als alternative Katalysatoren, vornehmlich auf zeolithischer Basis. In der Gasphase stellt sich grundlegend ein Temperaturproblem. Die kompositen Materialien sind zwar bis über 200°C temperaturstabil, jedoch ist ihre Reaktivität außerordentlich hoch. Dies führt unweigerlich zu unselektiven Reaktionen und zur äußerst schnellen Katalysatordeaktivierung.

Mit diesen Ergebnissen lassen sich ausblickend gewisse Anforderungen an mögliche weitere organische Reaktionen stellen, die erfolgreich von Nafion/Silica Materialien katalysiert werden können. In Flüssigphasenreaktionen sind die kompositen Materialien genau dann besonders vorteilhaft, wenn große Säurestärke bei moderaten Reaktionstemperaturen gefordert ist. Hier bieten sich eine ganze Reihe von Prozessen für die Produktion von Fein- und Spezialchemikalien an, die aufgrund der größeren Komplexität der eingesetzten Edukte nur in einem nicht zu hohen Temperaturbereich stabil sind.

Ganz besondere Aufmerksamkeit sollte dem Einfluß des Lösungsmittels gewidmet werden. Es beeinflußt nicht nur die Diffusionsgeschwindigkeiten des Substrate an die Katalysatoroberfläche. Es hat auch eine entscheidene Auswirkung auf die tatsächliche Säurestärke des Materials. Daher scheint noch genügend Optimierungsspielraum in

vielen Katalysereaktionen zu bestehen, insbesondere wenn man die Fähigkeit mancher Substanzen in Betracht zieht, die Oberflächenladung zusätzlich zu delokalisieren.

Bei Gasphasenreaktionen ist die Reaktionstemperatur entscheidend. Bei hohen Temperaturen können wahrscheinlich nur solche Reaktionen katalysiert werden, die aus ihrer Natur heraus wenig Nebenreaktionen zulassen. Bei tieferen Reaktionstemperaturen sind die kompositen Materialien jedoch auch in der Gasphasenanordnung vielversprechend, wie z.B. bei der Isomerisierung von 1-Buten.

Mit Nafionmaterialien ist man gleichwohl nicht nur auf säurekatalysierte Reaktionen beschränkt. Es kann auch als bifunktionaler Katalysator eingesetzt werden, sofern eine weitere katalytisch aktive Spezies auf dem Material etabliert ist. Hier bieten Nafion/Silica komposite Materialien eventuell den Vorteil, daß z.B. Metallcluster auf der Silicamatrix in unmittelbarer Nähe zu den Sulfonsäuregruppen der Harzes eingebettet werden können.

E Experimenteller Teil

1. Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei den Firmen Aldrich, Fluka und Riedel-de-Häen in Synthesequalität bezogen. Sofern in den nachfolgenden Kapiteln nicht anders beschrieben, wurden diese ohne weitere Reinigung eingesetzt. Stickstoff (Reinheitsstufe 5.0) und Argon (Reinheitsstufe 4.6) wurden von den Firmen Linde und Westfalia bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

2. Eingesetzte Katalysatoren

2.1. Ionenaustauscherharze

Alle eingesetzten Katalysatoren auf Nafionbasis wurden von der Firma DuPont de Nemours, Wilmington, USA, hergestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Amberlyst A 15 wurde von Fluka bezogen. Alle Nafionmaterialien wurden vor dem Einsatz im Hochvakuum 4 Stunden bei 140°C, das Amberlystharz bei 80°C getrocknet.

Tabelle 12: Physiko-chemische Charakteristika der verwendeten Ionenaustauscherharze

Bezeichnung	Ionenaustausch- kapazität [meq(H ⁺)/g]	Oberfläche [m ² /g]	Porendurchmesser [nm]
SAC 8	0,07	360	10-20
SAC 13	0,12	344	10-20
SAC 40	0,36	140	10-20
SAC 80	0,71	40	---
Nafion NR 50	0,89	0,02	---
Amberlyst A 15	4,8	45	20-30

2.2. Zeolithische Materialien

Die Materialien, H-Y, H-USY, H-MFI und Fe-MFI wurden vor dem Einsatz 10 Stunden lang in einem Muffelofen bei 550 °C mit einer Aufheizrate von 1,8 K/min kalziniert. Nach einer Kalzinierung wurde der Na-BEA Zeolith mit einer 2 molaren NH₄Cl-Lösung bei 80°C für 24 Stunden ionenausgetauscht (10ml Lösung pro 1g Zeolith), über Nacht bei 110°C getrocknet und wiederum kalziniert.

Tabelle 13: Eingesetzte zeolithische Materialien

Strukturtyp	Bezeichnung	Hersteller
H-Y	HV 92/71	PQ Valfor CBV 400; Si/Al=5,2
H-USY	HV 92/42	Grace GmbH; SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =70
H-MFI	HV 94/84	Degussa AG; SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =28
H-MFI	HV 95/45	Uetikon AG, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =59
Fe-MFI	HV 95/20	BASF AG; Si/Fe=30
Na-BEA	HV-93/23	PQ Valfor CP 806; Si/Al=12

Die Materialien, H-Y, H-USY, H-MFI und Fe-MFI wurden vor dem Einsatz 10 Stunden lang in einem Muffelofen bei 550 °C mit einer Aufheizrate von 1,8 K/min kalziniert. Nach einer Kalzinierung wurde der Na-BEA Zeolith mit einer 2 molaren NH₄Cl-Lösung bei 80°C für 24 Stunden ionenausgetauscht (10ml Lösung pro 1g Zeolith), über Nacht bei 110°C getrocknet und wiederum kalziniert.

Für Versuche in kontinuierlicher Fahrweise wurden die Materialien zuvor verstrangt. Dazu werden 100g Katalysatorpulver mit 100g Wasser und 7g Methylcellulose vermengt und zu Strängen von 2mm Durchmesser extrudiert und bei 110°C über Nacht getrocknet. Mit Hilfe zweier Normsiebe gelangt man zu einem Split von 1-1,6mm Durchmesser. Anschließend wird der Katalysator kalziniert.

3. Gaschromatographie

Die qualitative und quantitative Analytik der Experimente wurde mittels Gaschromatographie durchgeführt. Mit Hilfe von kommerziell erworbenen oder laut Literaturdaten eigenhändig hergestellten Referenzsubstanzen wurden die Substanzen den Chromatogrammdaten zugeordnet. Die quantitative Auswertung erfolgt durch den Einsatz einer Standardsubstanz.

Umsatz, Selektivität und Ausbeute wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$U_i (\%) = \frac{E_i^v - E_i^n}{E_i^v} \cdot 100\%$$

$$S_j (\%) = \frac{P_j}{U_i} \cdot 100\%$$

$$A_j (\%) = \frac{U_i \cdot S_j}{100\%}$$

U_i : Umsatz des Eduktes i

E_i^v : Gehalt an Edukt i vor der Reaktion

E_i^n : Gehalt an Edukt i nach der Reaktion

S_j : Selektivität zum Produkt j

P_j : Gehalt des Produktes nach der Reaktion

A_j : Ausbeute an Produkt j

Dazu wurden die Konzentrationen der Komponenten mit Hilfe von Korrekturfaktoren normalisiert:

$$E_i^n (\%) = \frac{KF_i \cdot F_i}{\sum_{i=1}^n (KF_i \cdot F_i) - F_{st}} \cdot 100\%$$

E_i^n : Gehalt an Komponente i in Prozent

KF_i : Korrekturfaktor für die Substanz i

F_i : Peakfläche der Komponente i im Chromatogramm

F_{st} : Peakfläche des Standards für die Komponente i im Chromatogramm

Formel zur Bestimmung der Korrekturfaktoren:

$$KF_i = \frac{m_i \cdot F_{st}}{F_i \cdot m_{st}}$$

m_i : Eingewogene Masse der Substanz i

m_{st} : Eingewogene Masse des Standards

Die Korrekturfaktoren der Hauptsubstanzen wurden durch Versuchsreihen bestimmt.

Für alle anderen Substanzen, die in den Spektren erscheinen, wurde ein Korrekturfaktor von eins angenommen.

4. Katalyseexperimente

4.1. Diskontinuierliche Batchversuche

Der Batchreaktor besteht aus einem 50-250ml Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist. Der Kolben wird mit einem Silikonölbad beheizt und über einen Magnetrührer gerührt. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Kontaktthermometer. Mit Hilfe von Polypropylenspritzen und einer Edelstahlkanüle konnten Proben entnommen werden. Üblicherweise wurde mit Hilfe eines geringen Argonüberdruckes unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet.

4.2. Kontinuierliche Dimerisierung von AMS

Experimente zur kontinuierlichen Dimerisierung von AMS wurden in einem selbst angefertigten Reaktorsystem gemäß Abbildung 50 durchgeführt. Die Eduktlösung wird mit einer Feindosierpumpe der Firma Telab (Typ BF 411) aus dem Vorratsgefäß dosiert. Durch eine schlangenförmige Edelstahlkapillare wird die Eduktlösung von unten in den Reaktorraum (Durchmesser 6mm, Länge 11cm) gefördert. Der Katalysator (Splitgröße 1-1,6mm) wird am oberen und unteren Ende des Reaktors mit einem jeweils 5mm dicken Glaswollepfropfen fixiert. Der gesamte Reaktor und die Kapillarschlange befinden sich in einem mit Wasser gefüllten 2l Becherglas. Die Temperierung erfolgt mittels Magnetrührer und Kontaktthermometer.

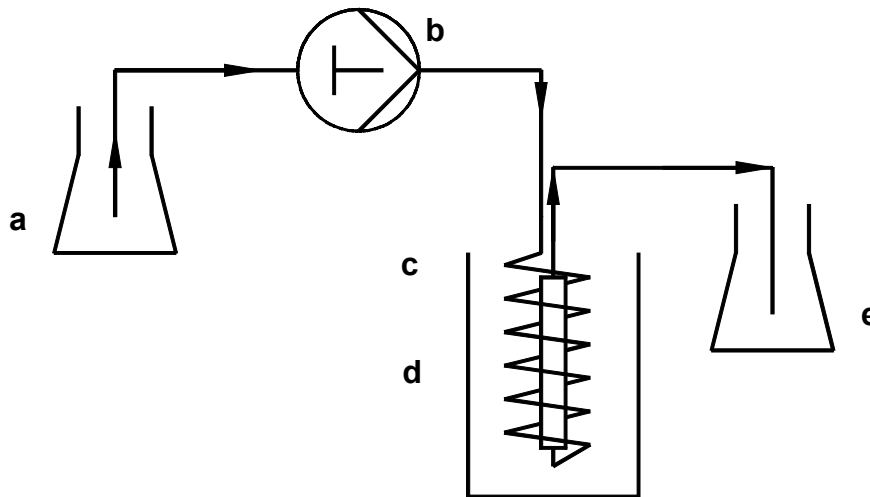


Abbildung 50: Kontinuierliche Flüssigphasenanlage; **a** Vorratsgefäß, **b** Membranpumpe, **c** Reaktor, **d** 2-Literbecherglas, **e** Auffanggefäß

4.2.1. Analytik

Gaschromatographie:

Gerät: Carlo Erba Strumentazione 4200

Säule: FS-SE 54 (60 m)

Verdampfertemperatur: 300 °C

Temperaturprogramm: 50-270°C; 6 min isotherm
8 °C/min

Trärgas: 1,0 bar N₂

Schreiber: 1 cm/min

Probenmenge: 0,2 µl

Detektor: FID

Die ermittelten Umsatz- und Selektivitätswerte beziehen sich auf die Flächenpeaks der GC-Signale und wurden nicht korrigiert.

4.3. Friedel-Crafts Acylierungen

Die Acylierungsexperimente wurden in Batchreaktoren durchgeführt, die zuvor mit Argon gespült wurden. Der Katalysator wird mit dem Acylierungsreagenz im Kolben vorgelegt und temperiert. Zum Zeitpunkt $t=0$ wird die aromatische Komponente mittels einer Polypropylenspritze zugeführt.

4.3.1. Analytik

Gaschromatographie:

Gerät:	Siemens RGC 202
Säule:	FS-SE 54 (30 m)
Verdampfertemperatur:	300°C
Temperaturprogramm:	50-270°C; 6 min isotherm 8 °C/min
Trärgas:	1,0 bar N ₂
Schreiber:	1 cm/min
Probenmenge:	0,2 µl
Detektor:	FID

4.2. Fries-Umlagerungen

Der Katalysator wird in zuvor ausgeheizten und dreifach mit Argon gespülten Kolben vorgelegt. Anschließend wird das Lösungsmittel und der Ausgangsester zugefügt. Das verwendete Phenol wurde zuvor über Molsieb 4Å und unter Argonatmosphäre destilliert. Der Ausgangsester wurde über Molsieb 4Å getrocknet, mehrfach entgast und mit Argon beschickt.

4.4.1. Durchführung der kontinuierlichen Gasphasenexperimente

Der Aufbau der Anlage mit einem Rohrwendelreaktor ist in Abbildung 51 dargestellt. Dieser Anlagentyp ist im Gegensatz zu den Sumpfphasenreaktoren für eine kontinuierliche Reaktionsfahrweise bei Normaldruck geeignet, bei der die Edukte mit dem Trägergas Stickstoff vermischt durch den Reaktor strömen. Da es sich um einen Rohrwendelreaktor mit seitlichem Ausgang handelt, kann man in dieser Anlage Gasphasen- und Flüssigphasenreaktionen durchführen. Die Flüssigkeit strömt durch einen Injektor in einen mit Glaswolle befüllten Verdampfer, so daß ein stetiger Eduktfluß gewährleistet ist.

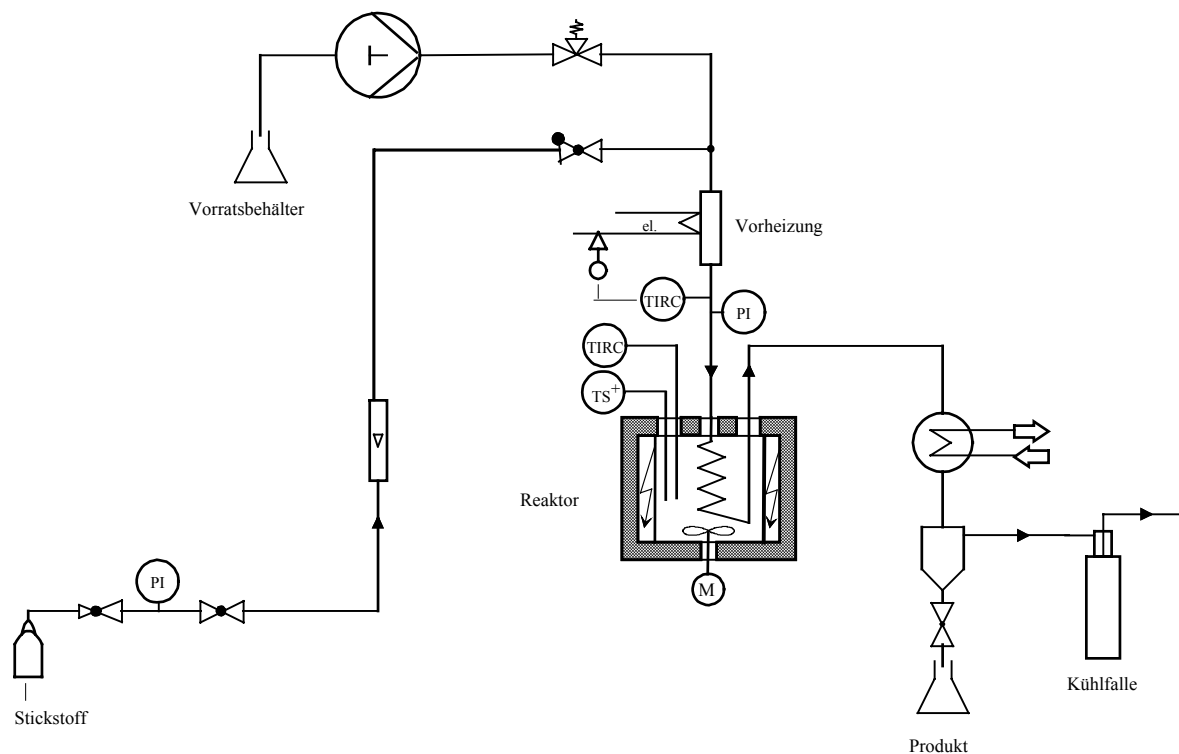


Abbildung 51: Kontinuierliche Gasphasenanlage

Die Nafionkatalysatoren wurden an Luft in den Reaktor gefüllt und bei 140°C im Stickstoffstrom (8l/h) zwei Stunden lang getrocknet. Der Rohrwendelreaktor hat einen Innendurchmesser von 6mm und eine Gesamtlänge von 900mm. Im Bereich der Austrittsseite befindet sich eine Katalysatorstuhl aus aufgewickelten feinmaschigen Edelstahlnetz, der ein Herausdrücken der Katalysatorpartikel im Prozeßstrom verhindern soll. Für eine gleichmäßige Temperatur sorgt ein im Ofenraum angebrachter Ventilator. Die Befüllung des Reaktors erfolgt über einen Trichter mit

einer Teilmenge des Katalysators. Durch Anlegen von Druckluft wird dann der Katalysator bis zum Katalysatorstuhl vorgeschoben. Danach erfolgt die Befüllung mit der nächsten Teilmenge. Durch Einführung eines dünnen Kunststoffschlauchs wird der korrekte Sitz des Katalysatorbettes überprüft. Die Analytik erfolgt analog Kapitel E 4.3..

4.5. Additionsreaktionen an cyclischen Olefinen

Die Hydratisierung von Cyclohexen erfolgt in einem mit Magnetrührer versehenen 25ml Glasautoklaven. Der Katalysator und das destillierte Wasser werden vorgelegt, daraufhin fügt man das Cyclohexen hinzu.

Alle weiteren Additionsreaktionen wurden in Batchreaktoren durchgeführt. Die Katalysatoren und die Säurekomponenten wurden vorgelegt und temperiert. Anschließend wurde die olefinische Komponente mittels Polypropylenspritze zugeführt.

Die kontinuierlichen Flüssigphasenversuche wurden mit der Anlage gemäß Abbildung 50 durchgeführt. Jedoch befand sich der Reaktor in einem Warmluftofen.

Die Analytik erfolgt analog Kapitel E 4.3..

4.6. Umlagerung von 2-Phenylpropanal

Die Umlagerungsexperimente wurden in der Gasphasenanlage durchgeführt (Abbildung 51). Die ionenausgetauschten Nafion/Silica Materialien wurden folgendermaßen hergestellt. 2,5g SAC 13 wurde mit einer abgemessenen Lösung Metallnitrat (0,01 mol/l) über Nacht gerührt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit NaOH (0,01n) titriert und somit in der Regel der Grad des Ionenaustausches bestimmt. Stichprobenartig wurde der Metallsalzgehalt des Filtrats mittels ICP bestimmt. Schließlich wurde das ionenausgetauschte Material mit Aceton gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Analytik erfolgt analog Kapitel E 4.3..

4.7. Pinacol-Pinacolon Umlagerung

Die Versuche bis zu einer Temperatur von 140°C wurden in Batchreaktoren durchgeführt, bei 160°C wurden Glasautoklaven benutzt. Die Analytik erfolgt analog Kapitel E 4.3., jedoch mit einem modifizierten Temperaturprogramm (Temperaturprogramm: 50-270°C; 12 min isotherm, 10 °C/min).

4.8. Carbonsäurekondensationen

Die Kondensationsexperimente von Essigsäure mit Pivalinsäure wurden in der Gasphasenversuchsanlage durchgeführt (Abbildung 51). Die Analytik erfolgt gemäß Kapitel E 4.7.

-
- [1] „Unsere Gemeinsame Zukunft“; Der Brundtland-Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung, V. Hauff (Hrsg.), Eggenkamp Verlag, Greven 1987.
- [2] Malaska, P. und Kaivo-oja, J., „Dimensions of Sustainability“, Proceedings of the Congress of Sustainable Development, August 1996, P. Smith und A. Tenner (Hrsg), 47.
- [3] Gminder, U., „Sustainable Development der pharmazeutischen Industrie“, Diskussionspapier, Technische Universität Berlin, 12/1996.
- [4] Lunsford, J.H., *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1059-1070.
- [5] Sheldon, R.A., *ChemTech*, 1994, **March**, 38-47.
- [6] Sheldon, R.A., *Chem. Ind.*, 1997, **Jan.**, 12-15.
- [7] *Chemical Week*, 1998, **Jan. 21**, 29-36.
- [8] Bellanca, N., *ChemTech*, 1995, **Aug.**, 50-53.
- [9] a) Hölderich, W.F., „*New Frontiers in Catalysis*“, L. Guzzi (Hrsg.), Elsevier Science, The Netherlands, 1993, 127-163.
b) Hölderich, W.F., van Bekkum, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **58**, 631-739.
- [10] Tanabe, K., Hölderich, W.F., *Appl. Catal. A*, 1999, **181**, 399-434.
- [11] Hutchings, G., Watson, G.W., Willock, D.J., *Chem. Ind.*, 1997, 603-607.
- [12] Dartt, C.B., Davis, M.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, **33**, 2887-2899.
- [13] Sonawane, H.R., Nanjundiah, B.S., Kulkarni, D.G., „Photochemical Key Steps in Organic Synthesis“, J. Mattay und A. Griesbeck (Hrsg), VCH Weinheim, 1994, 58-60.
- [14] a) Chan, A.S.C., *ChemTech*, 1993, **March**, 46-51.
b) Tavener, S.J., Clark J.H., *Chem. Ind.*, 1997, **Jan.**, 22-24.
c) Parshall, G.W., Nugent, W.A., *ChemTech*, 1988, **March**, 184-190.
d) Parshall, G.W., Nugent, W.A., *ChemTech*, 1988, **May**, 314-320.
e) Parshall, G.W., Nugent, W.A., *ChemTech*, 1988, **June**, 376-382.
f) Sheldon, R.A., *ChemTech*, 1991, **Sep.**, 566-576.
g) Burgoyne, W.F., Dixon, D.D., Casey J.P., *ChemTech*, 1989, **Nov.**, 690-697.
h) Hackmann, M., Rieger, B., *CATTECH*, 1997, **2**, 79-92.
i) Hall, H.K., *ChemTech*, 1997, **June**, 20-25.
- [15] a) Hölderich, W.F., Gallei, E., *Chem. Ing. Tech.*, 1984, **56**, 908-915.
b) Lunsford, J.H., *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1059-1070.
c) Hölderich, W.F., *Pure Appl. Chem.*, 1986, **58**, 1383-1388.
d) Martens, J.A., Souverijns, W., Verrelst, W., Parton, R., Froment, G.F., Jacobs, P.A., *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2726-2728.
- [16] a) Hölderich, W.F., „*Zeolites: Facts, Figures, Futures* Elsevier Science“, Publishers B.V. Amsterdam, 1989, 69-93.

- b) Hölderich, W.F., „Catalytic Science and Technology, Volume 1“, Kodansha, 1991, 31-46.
- c) Corbin, D.R., Herron, N., *J. Mol. Catal.*, 1994, **86**, 343-369.
- d) Ione, K.G., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1996, **57**, 275-290.
- [17] Venuto, P. B., *Microporous Mat.*, 1994, **2**, 297-411.
- [18] a) Ono, Y., *CATTECH*, 1997, **March**, 31-38.
- b) Horsley, J.A., *ChemTech*, 1997, **Oct.**, 45-49.
- [19] a) Hölderich, W.F., „Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity“, E.G. Deruane et al. (Hrsg.), Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1992, 579-599.
- b) Hölderich, W.F., Hesse, M. und Näumann, F., *Angew. Chem.*, 1988, **100**, 232-251.
- c) Dume, C., Hölderich, W.F. *Appl. Catal. A*, 1999, **183**, 167-176.
- [20] a) Röseler, J., Heitmann, G., Hölderich, W.F., *Appl. Catal. A*, 1996, **144**, 319-333.
- b) Röseler, J., Heitmann, G., Hölderich, W.F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, **105**, 1173-1180.
- c) Heitmann, G., Dahlhoff, G., Hölderich, W.F., *J. Catal.*, 1999, **186**, 12-19.
- d) Heitmann, G., Dahlhoff, G., Hölderich, W.F., *Appl. Catal. A*, 1999, **185**, 99-108.
- [21] a) Corma, A., Garcia, H., *Catal. Today*, 1997, **38**, 257-308.
- b) Liebens, A., Mahaim, C., Hölderich, W.F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **108**, 587-594.
- [22] Downing, R.S., van Bekkum, H., Sheldon, R.A., *Cattech*, 1997, **2**, 95-109.
- [23] a) Smith, K., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **78**, 55-71.
- b) Delaude, L., Laszlo, P., Smith, K., *Acc. Chem. Res.*, 1993, **12**, 607-613.
- [24] a) Hoelderich, W.F., „J.-M. Lehn et al., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*“, Vol. 7, 1996, 671-692.
- b) Misono, M., Nojiri, N., *Appl. Catal.*, 1990, **64**, 1-30.
- [25] a) Chauvel, A., Delmon, B., Hölderich, W.F., *Appl. Catal. A*, 1994, **115**, 173-217.
- b) Taglieber, V., Hölderich, W.F.; Kummer, R., Mross, W.O., Saladin, E., *EP 0132736*, 27.07.1983, BASF AG;
- c) W.F. Hölderich, W.F., Taglieber, V., Pohl, H., Kummer, R., Baur, K.G., *DE 36342747*, 23.07.1987, BASF AG.
- [26] a) Lerou, J.J., Manzer, L.E., „*Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis*“, *NATO ASI Series, Series C*, 1993, 465-472.
- b) Beziat, J.-C., Besson, M., Gallezot, P., Durecu, S., *J. Catal.*, 1999, **182**, 129-135.
- [27] a) Meyer, U., Gorzawski, H., Hölderich, W.F., *Catal. Lett.*, 1999, **59**, 201-206.
- b) Meyer, U., Hölderich, W.F., *J. Mol. Catal., A*, 1999, **142**, 213-222.
- c) Gorzawski, H., Hölderich, W.F., *J. Mol. Catal., A*, 1999, **144**, 181-187.

- d) Gorzawski, H., Hölderich, W.F., *Appl. Catal. A.*, 1999, **179**, 131-137.
- [28] a) Borman, S., *C&EN*, 1996, **Nov. 04**, 37-39.
b) Akporiaye, D.A., Dahl, I.M., Karlsson, A., Wendelbo, R., *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 629-631.
- [29] Schlögl, R., *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 2467-2470.
- [30] a) Thomas, J.M., *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 963-989.
b) Corma, A., Martinez, A., *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 137-144.
c) Herron, N., Farneth, W.E., *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 959-968.
d) Murzin, D.Y., *J. Mol. Catal.*, 1997, **123**, L5-L7.
e) Thomas, J.M., Zamaraev, K.I., *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 316-320.
f) Ernst, S., *Angew. Chem.*, 1996, **108**, 67-68.
- [31] a) DeVito, S.C., *ChemTech*, 1996, **Nov.**, 34-47.
b) Beziat, J.-C., Besson, M., Gallezot, P., Durecu, S., *J. Catal.*, 1999, **182**, 129-135.
- [32] „Ion Exchangers“, K. Dorfner (Hrsg.), de Gruyter, Berlin, 1990.
- [33] McNulty, J.T., *Chem. Eng.*, 1997, **June**, 94-100.
- [34] Dickert, C., „Ion Exchange“ in „Encyclopedia of Chemical Technology“, 4.ed, Kirk-Othmer (Hrsg), Wiley, 1995, Vol. 14, 737-783.
- [35] Martinola, F., *Chem. Ing. Tech.*, 1979, **51**, 728-736.
- [36] a) Früchtel, J.S., Jung, G., *Angew. Chem.*, 1996, **108**, 19-46.
b) Ford, W.T., Blossey, E.C., „*Preparative Chemistry Using Supported Reagents*“ P. Laszlo (Hrsg), Academic Press, San Diego, 1987, 193-212.
c) Kulkarni, B.A., Ganesan, A., *Angew. Chem.*, 1997, **109**, 2565-2567.
- [37] a) Jung, G., Beck-Sickinger, A.G., *Angew. Chem.*, 1992, **104**, 375-391.
b) Bormann S., *C&EN*, 1997, **Feb.**, 43-62.
- [38] Kunin, R., „Ion Exchangers“, K. Dorfner (Hrsg.), de Gruyter, Berlin, 1990, 677-685.
- [39] a) Kralik, M., Hronec, M., Lora, S., Palma, G., Zecca, M., Biffis, A., Carain, B., *J. Mol. Catal.*, 1995, **97**, 145-155.
b) Kralik, M., Hronec, M., Jorik, V., Lora, S., Palma, G., Zecca, M., Biffis, A., Carain, B., *J. Mol. Catal.*, 1995, **101**, 143-152.
- [40] Svec, F., Frechet, J.M.J., *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 242-244.
- [41] Kempe, M., Mosbach, K., *J. Chromatograph.*, 1995, **A 694**, 3-13.
- [42] Hoss, R., Vögtle, F., *Angew. Chem.*, 1994, **106**, 389-398.
- [43] a) Davis, M.E., *CATTECH*, 1997, **March**, 19-26.
b) Dickert, F.L., Thierer, S., *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 987-990.
- [44] Neier, W., „Ion Exchangers“, K. Dorfner (Hrsg.), de Gruyter, Berlin, 1990, 981-1028.
- [45] Riedel, K., Krekeler, H., *DE 2205225*, 4.7.1972, Hoechst AG.

-
- [46] Sanders, J.M., Taylor, W.I., Hill, I.D., Kryschuk, J.J., *DE 2643062*, 7.10.1975, Int. Flavor and Fragrances.
- [47] MTBE Oxygenates New Fuels, DeWitt & Co., Houston, Tex., Aug., 1991.
- [48] a) Herman, R.G., *Cat. Today*, 2000, **55**, 205.
b) Fields, D.L., Lim, P.K., Roberts, G.W., *Appl. Catal. B*, 1998, **15**, 93-105.
- [49] a) Schlepplinghoff, B., LeBlanc, H., Mallmann, K.H., *DE 3105399*, 14.02.1981, Erdölchemie.
b) Rebafka, W., Nickels, H., *DE 3200990*, 15.01.1982, BASF.
- [50] Woellner, J., Neir, W. *DE 1260454*, 02.08.1966, Rheinpreussen AG.
- [51] Klein J., Widdecke H., *Chem. Ing. Tech.*, 1979, **51**, 560-568.
- [52] Waller, F.J., van Scoyoc, R.W., *ChemTech*, 1987, **July**, 438-441.
- [53] Eleuterio, H.S., *ChemTech*, 1995, **Sept.**, 42-46.
- [54] Gierke, T.D., Munn, G.E., Wilson, F.C., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 1981, **19**, 1687-1704.
- [55] Stinson, S.C., *C&EN*, 1982, **March 15**, 22-25.
- [56] Hamnett, A., *Cat. Today*, 1997, **38**, 445-457.
- [57] Mattera, V.D., Barnes, D.M., Chaudhuri, S.M., Risen Jr., W.M., *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 4819-4824.
- [58] a) Olah, G.A., Iyer, P.S., Prakash, G.K.S., *Synthesis*, 1986, 513-531.
b) Olah, G.A., Meidar, D., Fung, A.P., *Synthesis*, 1979, 270-271.
c) Olah, G.A., Shamma, T., Prakash, G.K.S., *Catal. Lett.*, 1997, **46**, 1-4.
d) Prakash, G.K.S., Mathew, T., Krishnaraj, S., Marinez, E.R., Olah, G.A., *Appl. Catal.*, 1999, **181**, 283-288.
e) Schager, F., Bonrath, W., *J. Catal.*, 1999, **182**, 282-284.
- [59] a) Seen, A.J., Cavell, K.J., Hodges, A.M., Mau, A., *J. Mol. Catal.*, 1994, **94**, 163-172.
b) Seen, A.J., Cavell, K.J., Hodges, A.M., Mau, A., *J. Membr. Sci.*, 1994, **87**, 149-157.
c) Seen, A.J., Cavell, K.J., Hodges, A.M., Mau, A., *J. Mol. Catal.*, 1994, **90**, 245-256.
d) Seen, A.J., Townsend, A.T., Bellis, J.C., Cavell, K.J., *J. Mol. Catal.*, 1999, **149**, 233-242.
- [60] Seen, A.J., Cavell, K.J., Hodges, A.M., Mau, A., *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1992, 1381-1385.
- [61] Frusteri, F., Parmaliana, A., Arena, F., Giordano, N., *Chem. Commun.*, 1991, 1332-1334.
- [62] Olah, G.A., Gupta, B., Farina, M., Felberg, J.D., Ip, W.M., Husain, A., Karpeles, R., Lammertsma, K., Melhotra, A.K., Trivedi, N.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7097-7105

-
- [63] Maldotti, A., Molinari, A., Andreotti, L., Fogagnolo, M., Amadelli, R., *Chem. Commun.*, 1998, 507-508
- [64] a) Harmer, M.A., Sun, Q., *WO 9735662*, 02.10.1997, DuPont.
b) Harmer, M.A., Sun, Q., *US 5824622*, 20.10.1998, DuPont.
- [65] Corriu, R., Leclercq, D., *Angew. Chem.*, 1996, **108**, 1524-1540.
- [66] Harmer, M.A., Farneth, W.E., Sun, Q., *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7708-7715.
- [67] Giannelis, E.P., *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 29-35.
- [68] Sun, Q., Harmer, M.A., Farneth, W.E., *Chem. Commun.*, 1996, 1201-1202.
- [69] Olah, G.A., Török, B., Shamma, T., Török, M., Prakash, G.K.S., *Catal. Lett.*, 1996, **42**, 3-15.
- [70] Harmer, M.A., Sun, Q., Michalczyk, M.J., Yang, Z., *Chem. Commun.*, 1997, 1803-1804.
- [71] Persönliche Mitteilung, Harmer, M.A., Aachen 1996.
- [72] a) Butterworth A.J., Clark J.H., Walton P.H., Barlow S.J., *Chem. Commun.*, 1996, 1859-1860.
b) Petrucci, M.G.L., Kakkar, A.K., *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 251-253.
- [73] Meerwein, H., van Emster, K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1922, **55**, 2500.
- [74] Whitmore, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3274.
- [75] Olah, G.A., *Science*, 1970, **168**, 1298-1311.
- [76] a) Olah, G.A., *Angew. Chem.*, 1973, **85**, 183-225.
b) Batamack, P., Bucsi, I., Molnar, A., Olah, G.A., *Catal. Lett.*, 1994, **25**, 11-19.
c) Olah, G.A., Doggweiler, H., Felberg, J.D., Frohlich, S., Grdina, M.J., Karpeles, R., Keumi, T., Inaba, S., Ip, W.M., Lammertsma, K., Salem, G., Tabor, D.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2143-2149.
d) Olah, G.A., Farooq, O., Farnia, S.M.F., Olah, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2560-2565.
- [77] Olah, G.A., „Nobel-Vortrag“, *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 1519-1532.
- [78] Roth, M., Mayr, H., *Angew. Chem.*, 1995, **107**, 2428-2430.
- [79] Ushikubo, T., Iizuka, T., Hattori, H., Tanabe, K., *Catal. Today*, 1993, **16**, 291-295.
- [80] a) Knözinger, H., „*Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis*“, R.W. Joyner und R.A. van Santen (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1993, 267-285.
b) Morterra, C., Cerrato, G., Bolis, V., *Catal. Today*, 1993, **17**, 505-515.
c) Wakabayashi, F., Kondo, J., Domen, K., Hirose, C., *Catal. Lett.*, 1993, **21**, 257-264.
d) Mirsojew, I., Ernst, S., Weitkamp, J., Knözinger, H., *Catal. Lett.*, 1994, **24**, 235-248.
- [81] a) Kiricsi, I., Flego, C., Pazzuconi, G., Parker, W.O., Millini, R., Perego, C., Bellussi, G., *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 4627-4634.

- b) Jia C., Massiani P., Barthomeuf D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 3659-3665.
- c) Batamack, P., Fraissard, J., *Catal. Lett.*, 1997, **49**, 129-136.
- [82] Sommer, J., Hachoumy, M., Garin, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5491-5492.
- [83] a) Gonzalez, M.R., Sharma, S.B., Chen, D.T., Dumesic, J.A., *Catal. Lett.*, 1993, **18**, 183-192.
- b) Arnett, E.M., Haaksma, R.A., Chawla, B., Healy, M.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4888-4896.
- [84] a) Misono, M., Okuhara, T., *ChemTech*, 1993, **23**, 23-25.
- b) Arata, K., *Adv. Catal.*, 1990, **37**, 165-211.
- c) Olah, G.A., Prakash, G.K.S., Sommer, J., „Superacids“, Wiley, N.Y., 1985.
- d) Child, R.F., Mika-Gibala, A.J., *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 4204-4207.
- [85] a) Kazansky, V.B., *Stud. Surf. Sci.*, 1994, **85**, 251-272.
- b) van Santen, R.A., Kramer, G.J., Jacobs, W.P., „Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis“ R.W. Joyner und R.A. van Santen (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1993, 113-131.
- [86] a) Ribeiro, F.C., Alvarez, F., Henriques, C., Lemos, F., Lopes, J.M., Ribeiro, M.F., *J. Mol. Catal.*, 1995, **96**, 245-270.
- b) Morterra, C., Cerrato, G., Pinna, F., Signoretto, M., *J. Catal.*, 1995, **157**, 109-123.
- [87] Buttersack, C., Widdecke, H., Klein, J., *J. Mol. Catal.*, 1986, **35**, 77-96.
- [88] Buttersack, C., Widdecke, H., Klein, J., *J. Mol. Catal.*, 1986, **38**, 365-381.
- [89] Widdecke, H., Klein, J., Haupt, U., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1986, **4**, 145-155.
- [90] Buttersack, C., *React. Polym.*, 1989, **10**, 143-164.
- [91] Thomas, J.M., *Chem. Eur. J.*, 1997, **3**, 1557-1562.
- [92] Heidekum, A., Diplomarbeit, RWTH-Aachen, 1995.
- [93] Chaudhuri, B., Sharma, M.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, **28**, 1757-1763.
- [94] Fukawa, S., Ogawa, S., *JP 09194402*, 29.07.1997, Mitsui Toatsu Chemical.
- [95] a) Inaba M., Inui S., Kurokawa H., Mizutani F., *EP 0644 169*, 10.09.1994, Mitsubishi Petrochemical.
- b) Nishizawa H., Saito T., Itoh T., Mashita K., *EP 0641756*, 29.04.1994, Goi Chemical.
- c) Thome R., Tißler A., Unger B., Öhlmann G., *DE 4331116*, 16.03.1995, VAW Aluminium AG.
- [96] Sun Q., Farneth W.E., Harmer M.A., *J. Catal.*, 1996, **164**, 62-69.
- [97] Ivin, K.J., *Angew. Chem.*, 1973, **85**, 533-541.
- [98] Olah, G.A., „Friedel-Crafts and Related Reactions“, Wiley, N.Y., 1964.

- [99] Szamt, H., „*Organic Building Blocks of the Chemical Industry*“, Wiley, N.Y., 1989.
- [100] Yous, S., Poupaert, J.H., Lesieur, I., Depreux, P., Lesieur, D., *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 1574-1576.
- [101] Effenberger, F., Epple, G., *Angew. Chem.*, 1972, **7**, 295-296 .
- [102] a) Kawada, A., Mitamura, S., Kobayashi, S., *Chem. Commun.*, 1993, 1157-1158.
b) Kobayashi, S., *Synlett*, 1994, 689-701.
- [103] Fayed, S., Delmas, M., Gaset, A., *J. Mol. Catal.*, 1985, **29**, 19-31.
- [104] a) Richard, F., Carreyre, H., Perot, G., *J. Mol. Catal.*, 1995, **103**, 51-61.
b) Richard, F., Carreyre, H., Perot, G., *J. Mol. Catal.*, 1995, **101**, L167-L169.
- [105] Konishi, H., Suetsugu, K., Okana, T., Kiji, J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1982, **55**, 957-958.
- [106] Harvey, G., Mäder, G., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1992, **57**, 862-868.
- [107] Fazzini, F., Fornasari, G., Vaccari, A., Valdiserri, L., Carrozza, P., (Poster),
4th Int. Symp. Heterogen. Catal. Fine Chem., Basel, Switzerland, 1996.
- [108] a) Cornelis, A., Laszlo, P., Wang, S., *Catal. Lett.*, 1993, **17**, 63-69.
b) Ma, Y., Wang, Q.L., Jiang, W., Zuo, B., *Appl. Catal.*, 1997, **165**, 199-206.
c) Choudary, B.M., Sateesh, M., Kantam, M.L., Prasad, K.V.R., *Appl. Catal.*, 1998, **171**, 155-160.
d) Cornelis, A., Gerstmans, A., Laszlo, P., Mathy, A., Zieba, I., *Catal. Lett.*, 1990, **6**, 103-110.
e) Chiche, B., Finiels, A., Gauthier, C., Geneste, P., *J. Mol. Catal.*, 1987, **42**, 229-235.
f) Smith, K., Zhenhua, Z., Delaude, L., Hodgson, P.K.G., (Poster),
4th Int. Symp. Heterogen. Catal. Fine Chem., Basel, Switzerland, 1996.
- [109] Kodomari, M., Suzuki, Y., Yoshida, K., *Chem. Commun.*, 1997, 1567-1568.
- [110] Spagnol, M., Gilbert, L., Jacquot, R., Guillot, H., Tirel, P.J., Le Govic, A., (Poster),
4th Int. Symp. Heterogen. Catal. Fine Chem., Basel, Switzerland, 1996.
- [111] a) Pandey, A.K., Singh, A.P., *Catal. Lett.*, 1997, **44**, 129-133.
b) Singh, A.P., Pandey, A.K., *J. Mol. Catal.*, 1997, **123**, 141-147.
c) Sreekumar, R., Padmakumar, R., *Synth. Commun.*, 1997, **27**, 777-780.
- [112] a) Chiche, B., Finiels, A., Gauthier, C., Geneste, P., *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 2128-2130.
b) Gauthier, C., Chiche, B., Finiels, A., Geneste, P., *J. Mol. Catal.*, 1989, **50**, 219-229.
- [113] Gaare, K., Akpoiaye, D., *J. Mol. Catal.*, 1996, **109**, 177-187.
- [114] Singh, S.A., Bhattacharya, D., Sharma, S., *J. Mol. Catal.*, 1995, **102**, 139-145.
- [115] Fang, R., Harvey, G., Kouwenhoven, H.W., Prins, R., *Appl. Catal.*, 1995, **130**, 67-77.
- [116] a) Olah, G.A., Malhotra, R., Narang, S.C., Olah, J.A., *Synthesis*, 1978, 672-673.

- b) Yamato, T., Hideshima, C., Prakash, G.K.S., Olah, G.A., *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 3955-3957.
- [117] Effenberger, F., Sohn, E., Epple, G., *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 1195-1208.
- [118] Poirier, D., Auger, S., Merand, Y., Simard, J., Labrie, F., *J. Med. Chem.*, 1994, **37**, 1115-1125.
- [119] Corma, A., Climent, M., Garcia, H., Primo, J., *Appl. Catal.*, 1989, **49**, 109-123.
- [120] Fries, K., Finck, G., *Chem. Ber.*, 1908, **41**, 4271-4279.
- [121] a) Hocking, M.B., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1980, **30**, 626-641.
b) Martin, R., *Org. Prep. Proc. Int.*, 1992, **24**, 369-435.
c) Martin, R., „*Handbook of Hydroxyacetophenones*“, Kluwer Academic, Dordrecht, 1997.
- [122] a) Dann, O., Mylius, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1954, **587**, 4-15.
b) Cullinane, N.M., Lloyd, E.T., Tudball, J.K., *J. Chem. Soc.*, 1954, 3894-3895.
- [123] Davenport, K.G., Hilton, C.B., *US 4560789*, 24.12.1985, Celanese.
- [124] Albright, L.F., *Oil&Gas*, 1990, **Nov.**, 70-77.
- [125] a) Cundy, C.S., Higgins, R., Kibby, S.A.M., Lowe, B.M., Paton, R.M., *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 2281-2284.
b) Vogt, A., Kouwenhoven, H.W., Prins, R., *Appl. Catal. A*, 1995, **123**, 37-49.
c) Pouilloux, Y., Gnep, S., Magnoux, P., Perot, G., *J. Mol. Catal.*, 1987, **40**, 231-233.
d) Subba Rao, Y.V., Kulkarni, S.J., Subrahmanyam, M., Rama Rao, A.V., *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 7799-7800.
- [126] Olah, G.A., Arvanaghi, M., Krishnamurthy, V.V., *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 3359-3360.
- [127] a) Hoefnagel, A.J., van Bekkum, H., *Appl. Catal. A*, 1993, **97**, 87-102.
b) van Bekkum, H., Hoefnagel, A., van Koten, M.A., Gunnewegh, E.A. Vogt, A., Kouwenhoven, H.W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **83**, 379-90.
- [128] a) Cullinane, N.M., Evans, A.G., Lloyd, E.T., *J. Chem. Soc.*, 1956, 2222-2231.
b) Norell, J.R., *J. Org. Chem.*, 1973, **38**, 1924-1928.
- [129] a) Cullinane, N.M., Edwards, B.F.R., *J. Chem. Soc.*, 1957, 3016-3019.
b) Martin, R., *Bull. Soc. Chim. Fra.*, 1974, **5-6**, 983-988.
- [130] a) Effenberger, F., Klenk, H., Reiter, P.L., *Angew. Chem.*, 1973, **18**, 819-820.
b) Effenberger, F., Gutmann, R., *Chem. Ber.*, 1982, **115**, 1089-1102.
- [131] Cullinane, N.M., Edwards, B.F.R., *J. Chem. Soc.*, 1958, 434-438.
- [132] a) Pouilloux, Y., Bodibo, J.-P., Neves, I., Gubelmann, M., Perot, G., Guisnet, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1991, **58**, 513-522.
b) Olah, G.A., O'Brien, D.H., White, A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5694-5700.
c) Olah, G.A., Hartz, N., Rasul, G., Burritcher, A., Prakash, G.K.S.,

- J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6421-6427.
- [133] Jayat, F., Sabater Picot, S.M., Guisnet, M., *Catal. Lett.*, 1996, **41**, 181-187.
- [134] Karger, M.H., Mazur, Y., *J. Org. Chem.*, 1971, **36**, 540-544.
- [135] a) Guisnet, M., Lukyanov, D.B., Jayat, F., Magnoux, P., Neves, I.,
Ind. Eng. Chem. Res., 1995, **34**, 1624-1629.
b) Neves, I., Jayat, F., Magnoux, P., Perot, G., Ribeiro, F.R., Gubelmann, M.,
Guisnet, M., *Chem. Commun.*, 1994, 717-718.
- [136] Hölderich, W.F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A.T., *Catal. Today*, 1997, **37**,
353-366.
- [137] Döbert, F., Gaube, J., *Catal. Lett.*, 1995, **31**, 431-438.
- [138] Mitsui, O., Fukuoka, Y., Kurashiki, O., *DE 3441072*, 23.05.1985, Asahi Kasei.
- [139] Tojo, M., Fukuoka, Y., *EP 0162475*, 21.08.1991, Asahi Kasei.
- [140] Fischer R., Pinkkos R., *DE 4200413*, 15.07.1993, BASF AG.
- [141] Shirafuji, T., Sakai, K., Hirose, K., *EP 0224116*, 27.11.1991, Sumitomo Chemical.
- [142] a) Schuster L., Dockner T., Ambach E., *DE 4136660*, 13.05.1993, BASF AG.
b) Gude F., Bellut H., *DE 3723891*, 26.01.1989, Hüls AG.
- [143] *DE 3822203*, 08.02.1988, Sandoz-Patent GmbH.
- [144] a) Guenzet J., Camps M., *Bull. Soc. Chim. Fra.*, 1973, **11**, 3167-3171.
b) Guenzet J., Camps M., *Tetrahedron*, 1974, **30**, 849-856.
- [145] Ballantine J.A., Davies M., O'Neil R.M., Patel I., Purnell J.H., Rayanakorn M.,
Williams K.J., *J. Mol. Catal.*, 1984, **26**, 57-77.
- [146] Gscheidmeier, M., *US 5596127*, 21.01.1997, Hoechst AG.
- [147] Ndong Mebah, J., Mieloszynski J., Paquer D., *New J. Chem.*, 1993, **17**, 835-841.
- [148] Kleine Homann, W., *DE 3619797*, 17.12.1987, Hüls AG.
- [149] a) Bruson, H.A., Riener, T.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 8-10.
b) Bartlett, P.D., Schneider, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 6-8.
c) Bruson, H.A., Riener, T.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 723-728.
- [150] Farcasiu, D., Ghenciu, A., Marino, G., Rose, K.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**,
11826-11831.
- [151] Fry, A., Oka, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 6353-6363.
- [152] Oka, M., Hinton, J., Fry, A., Whaley, T.W., *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 3545-3550.
- [153] Hölderich, W.F., Merger, F., Mross, W.D., Fischer, R.,
EP 0162387, 10.05.1985, BASF AG.
- [154] An, Z., D'Aloisio, R., Venturello, C., *Synthesis*, 1992, 1229-1231.
- [155] Collins, C.J., *Q. Rev., Chem. Soc.*, 1960, **14**, 357-377.
- [156] Bezouhanova, C.P., Jabur F.A., *J. Mol. Catal.*, 1994, **87**, 39-46.
- [157] Pitch, H.A., *Chem. Ber.*, 1904, **37**, 1429-1434.

-
- [158] Parida, K.M., Samal, A., Das, N.N., *Appl. Catal.*, 1998, **166**, 201-205.
- [159] Schommer, C., Ebel, K., Dockner, T., Irgang, M., Hölderich, W., Rust, H.,
EP 0352674, 14.04.1993, BASF AG.
- [160] Martens, J.A., Wydoodt, M., Espel, P., Jakobs, P.A., *Stud. Surf. Sci.*, 1993, **78**, 527-534.

Lebenslauf

Zur Person

Name	Alfred Heidekum
Anschrift	Düppelstr. 118 52068 Aachen
geboren am	7. April 1967 in Rheinkamp jetzt Moers
Familienstand	ledig

Schulbildung

1973 - 1977	Grundschule Rheim I in Repelen, Moers
1977 - 1986	Gymnasium Rheinkamp in Moers
9. Juni 1986	Abitur

Hochschulausbildung

10/1986 – 08/1995	Studium der Chemie an der RWTH Aachen
03 – 08/1995	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse
09/1995 – 06/1998	Doktorarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse (Univ.-Prof. Dr. W.F. Hölderich)

Berufliche Tätigkeiten

03/1995 – 11/1995	Studentische bzw. Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse
11/1995 – 06/1998	Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse
02/1999 – 12/2000	PFAU-Stipendiat des Landes NRW
01/2000 – 03/2001	geschäftsführender Gesellschafter HEICAT Science GmbH
04/2001 – 09/2002	IT-Consultant bei der PROMATIS AG Karlsbad
seit 10/2003	Anwendungsberater RTL Television GmbH Köln