



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 F

9/50

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

632 518

(21) Gesuchsnummer: 879/78

(22) Anmeldungsdatum: 26.01.1978

(30) Priorität(en): 29.01.1977 DE 2703802

(24) Patent erteilt: 15.10.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 15.10.1982

(73) Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

(72) Erfinder:
Dr. Georg Elsner, Hürth (DE)
Dr. Gero Heymer, Erfstadt (DE)
Hans-Werner Stephan, Köln 41 (DE)

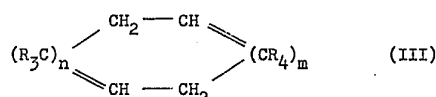
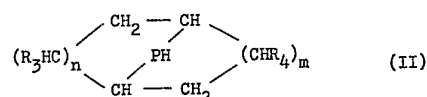
(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Phosphinen.

(57) Organische Phosphine der Formeln I oder II werden hergestellt, indem man ein Alken, ein Cycloalken, ein Aralken mit 2 bis 18 C-Atomen oder eine Verbindung der Formel III mit Phosphorwasserstoff umsetzt.

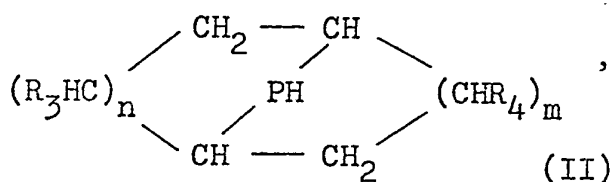
Man setzt in Gegenwart eines Katalysators um, der in einem inerten Lösungsmittel gelöst ist und der freie Radikale bildet. Man setzt bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur um und trennt das gebildete Phosphin aus dem Reaktionsgemisch ab.

Man führt das Verfahren aus, indem man eine Lösung des Alkens, Cycloalkens, Aralkens oder der Verbindung der Formel III sowie des Katalysators in einem inerten Lösungsmittel einerseits, sowie den Phosphorwasserstoff in überstöchiometrischer Menge andererseits, getrennt über Kopf in einen im Innern mit Mischerelementen ausgestatteten sauerstofffreien Druckreaktor kontinuierlich einleitet und in einer oberen Kühlzone des Reaktors bei einer Temperatur von 0 bis 35°C und unter einem PH₃-Druck von 80 bis 300 bar mischt. Danach bringt man das in eine untere Reaktionszone des Reaktors strömende Gemisch bei einer Temperatur von 90 bis 190°C zur Reaktion. Die Verweilzeit der Reaktionskomponenten im Reaktor beträgt dabei das 13- bis 15-fache der Halbwertszeit des Katalysators. Aus dem am Boden des Reaktors abgezogenen Reaktionsgemisch trennt man, nach vorhergehender Entspannung auf Atmosphärendruck, die organischen Phosphine durch Destillation des Gemisches ab.

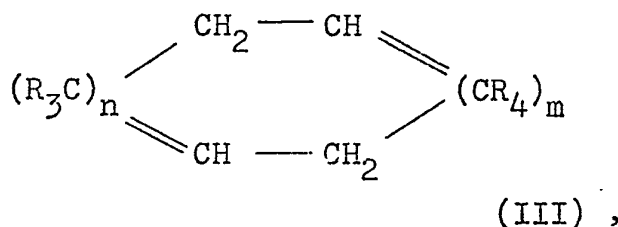


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Phosphinen der Formel (I) oder (II)



wobei in Formel I für R_1 und R_2 jeweils ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest mit 2–18 C-Atomen oder für einen der Substituenten R_1 , R_2 ein H-Atom und für den anderen einer der genannten Reste steht und wobei in Formel (II) m bzw. n eine Zahl von 1 bis 3, jedoch $m + n$ höchstens 5 ist, R_3 , R_4 gleich oder ungleich sind und ein H-Atom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, durch Umsetzung eines Alkens, Cycloalkens oder Aralkens mit 2–18 C-Atomen zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) oder einer Verbindung der Formel (III)



in welcher m , n , R_3 und R_4 obige Bedeutung haben, zur Herstellung von Verbindungen der Formel II mit Phosphorwasserstoff in Gegenwart eines freie Radikale bildenden und in einem inerten Lösungsmittel gelösten Katalysators bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck und Abtrennen des gebildeten organischen Phosphins aus dem Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung des Alkens, Cycloalkens, Aralkens oder der Verbindung der Formel (III) sowie des Katalysators in einem inerten Lösungsmittel einerseits sowie den Phosphorwasserstoff in überstöchiometrischer Menge andererseits, getrennt über Kopf in einen im Innern mit Mischerelementen ausgestatteten sauerstofffreien Druckreaktor kontinuierlich einleitet und in einer oberen Kühlzone des Reaktors bei einer Temperatur von 0 bis 35°C und unter einem PH_3 -Druck von 80 bis 300 bar mischt, wonach man das in eine untere Reaktionszone des Reaktors strömende Gemisch bei einer Temperatur von 90 bis 190°C zur Reaktion bringt, wobei die Verweilzeit der Reaktionskomponenten im Reaktor das 13- bis 15fache der Halbwertszeit des Katalysators beträgt, und dass man aus dem am Boden des Reaktors abgezogenen Reaktionsgemisch, nach vorhergehender Entspannung auf Atmosphärendruck, die organischen Phos-

phine durch Destillation des Gemisches abtrennt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Alken mit 2 bis 18 C-Atomen einsetzt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Cycloalken, Aralken oder die Verbindung der Formel (III) 6 bis 9 C-Atome besitzen.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Octen, Cyclohexen oder Cyclooctadien-1,5 mit Phosphorwasserstoff umsetzt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Azobisisobutyronitril oder peroxidische Radikalbildner als Katalysator einsetzt.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Hexan, Benzol oder Toluol ist.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Katalysators 0,1 bis 5 Mol%, bezogen auf 1 Mol des Alkens, Cycloalkens, Aralkens oder der Verbindung der Formel (III) beträgt.

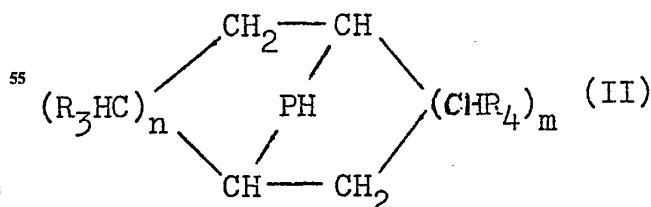
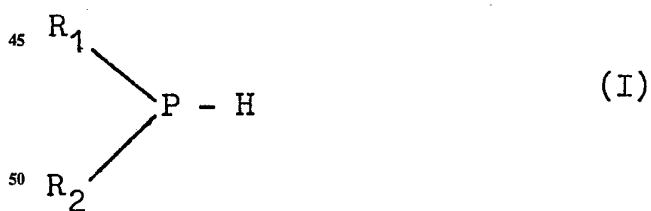
8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der oberen Kühlzone des Reaktors 20°C bis 30°C und die der Reaktionszone 110° bis 130°C beträgt.

9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der PH_3 -Druck im Reaktor 120–180 bar beträgt.

10. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu olefinischer Reaktionskomponente 1:1 ist.

11. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der bei der Entspannung des Reaktionsgemisches freiwerdende Phosphorwasserstoff sowie das bei der Destillation des Reaktionsgemisches zurückgewonnene Gemisch aus Lösungsmittel und nicht umgesetzter olefinischer Reaktionskomponente im Kreislauf in den Reaktor zurückgeführt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Phosphinen der Formeln (I) oder (II)



wobei in Formel (I) für R_1 und R_2 jeweils ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest mit 2–18 C-Atomen oder für einen der Substituenten R_1 , R_2 ein H-Atom und für den anderen einer der vorgenannten Reste steht und wobei in Formel (II) m bzw. n eine Zahl von 1 bis 3, jedoch $m + n$ höchstens 5 ist, R_3 , R_4 gleich oder ungleich sind und ein H-Atom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten.

Es ist gemäss der Deutschen Patentschrift 899 040 bekannt, äquivalente Mengen von Phosphorwasserstoff und einem Olefin bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart eines peroxidischen Katalysators umzusetzen, wobei entsprechend Beispiel 2 ein Gemisch aus etwa 85 Gew.-% Trialkylphosphin und etwa 15 Gew.-% Mono- bzw. Dialkylphosphin erhalten wird.

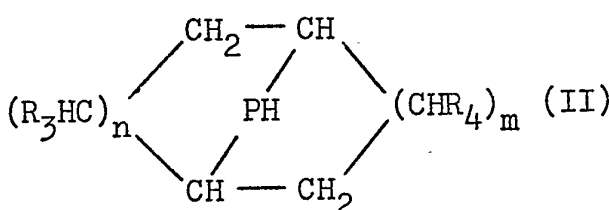
Aus Journal of Organic Chemistry (1961) Band 26, Seite 5139, Tabelle II, geht hervor, dass bei Umsetzung von 3,6 Mol Phosphorwasserstoff mit 1 Mol 1-Octen während 6 Stunden, d.h. bei Anwendung eines stöchiometrischen Überschusses von PH_3 , die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes zugunsten der Bildung des Mono-octylphosphins neben Di- und Tri-octylphosphin beeinflusst werden kann, indem sich die Ausbeute an Mono-octylphosphin auf 75% erhöht. Trotz der verbesserten Ausbeute an Mono-octylphosphin ist das bekannte Verfahren aufgrund der erforderlichen langen Reaktionszeit unbefriedigend.

Schliesslich beschreibt die Deutsche Offenlegungsschrift 1 909 620, Beispiel 1, ein Verfahren zur Addition von Phosphorwasserstoff an 1,5-Cyclooctadien in Gegenwart von Azobisisobutyronitril, wobei ein Isomerengemisch aus 9-Phosphabicyclo-[4.2.1]-nonan und 9-Phospha-bicyclo-[3.3.1]-nonan erhalten wird. Zur Durchführung der Additionsreaktion wurde ein Druckgefäss mit molaren Mengen von 1,5-Cyclooctadien und Phosphorwasserstoff beschickt und die Reaktion durch Zugabe von Azobisisobutyronitril und allmähliches Erwärmen des Ausgangsgemisches auf 75°C, wobei der Druck im Druckgefäss auf 19,3 Atm anstieg, gestartet. Nach 20 Minuten stieg die Temperatur auf 85°C, während der Druck auf 8,1 Atm fiel. Nach weiterem 12stündigen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 75°C war die Reaktion beendet. Aus dem Reaktionsgemisch wurde in 57%iger Ausbeute das vorgenannte Isomerengemisch erhalten.

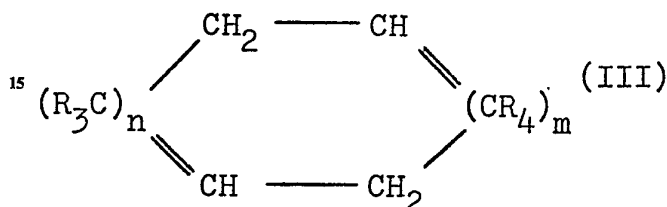
Die unbefriedigende Ausbeute lässt darauf schliessen, dass bei dem bekannten Verfahren neben dem sekundären Phosphin auch unerwünschtes tertiäres Phosphin als Nebenprodukt anfällt, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, primäre und sekundäre organische Phosphine in kontinuierlicher Arbeitsweise und guter Ausbeute unter Vermeidung der Nachteile der bekannten Verfahren herzustellen. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass man die Umsetzung des Phosphorwasserstoffes mit einem Olefin in Gegenwart eines Katalysators bei höheren Temperaturen und höheren Drücken, als sie bei den bekannten Verfahren angewandt wurden, durchführt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Phosphinen der Formel (I) oder (II)



wobei in Formel (I) für R_1 und R_2 jeweils ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest mit 2–18 C-Atomen oder für einen der Substituenten R_1 , R_2 ein H-Atom und für den anderen einer der genannten Reste steht und wobei in Formel (II) m bzw. n eine Zahl von 1 bis 3, jedoch $m + n$ höchstens 5 ist, R_3 , R_4 gleich oder ungleich sind und ein H-Atom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, durch Umsetzung eines Alkens, Cycloalkens oder Aralkens mit 2–18 C-Atomen zur Herstellung einer Verbindung der Formel I oder einer Verbindung der Formel (III)



in welcher m, n, R_3 und R_4 obige Bedeutung haben zur Herstellung von Verbindungen der Formel II mit Phosphorwasserstoff in Gegenwart eines freie Radikale bildenden und in einem inerten Lösungsmittel gelösten Katalysators bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck und Abtrennen des gebildeten organischen Phosphins aus dem Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Lösung des Alkens, Cycloalkens, Aralkens oder der Verbindung der allgemeinen Formel (III) sowie des Katalysators in einem inerten Lösungsmittel einerseits sowie den Phosphorwasserstoff in überstöchiometrischer Menge andererseits, getrennt über Kopf in einem im Innern mit Mischer-elementen ausgestatteten sauerstofffreien Druckreaktor kontinuierlich einleitet und in einer oberen Kühlzone des Reaktors bei einer Temperatur von 0 bis 35°C und unter einem PH_3 -Druck von 80 bis 300 bar mischt, wonach man das in eine untere Reaktionszone des Reaktors strömende Gemisch bei einer Temperatur von 90 bis 190°C zur Reaktion bringt, wobei die Verweilzeit der Reaktionskomponenten im Reaktor das 13- bis 15fache der Halbwertszeit des Katalysators beträgt, und dass man aus dem am Boden des Reaktors abgezogenen Reaktionsgemisch, nach vorhergehender Entspannung auf Atmosphärendruck, die organischen Phosphine durch Destillation des Gemisches abtrennt.

Als olefinische Ausgangsprodukte werden erfindungsgemäss Alkene mit 2 bis 18 C-Atomen oder vorzugsweise Cycloalkene, Aralkene oder Verbindungen entsprechend der Formel (III) mit 6 bis 9 C-Atomen, insbesondere 1-Octen, Cyclohexen oder Cyclooctadien-1,5, eingesetzt.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das olefinische Ausgangsprodukt sowie den Katalysator in einem Lösungsmittel wie Hexan, Benzol oder Toluol zu lösen, wobei das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu olefinischer Komponente bevorzugt 1:1 ist, und die Menge des Katalysators bevorzugt 0,1 bis 5 Mol%, bezogen auf 1 Mol des Alkens, Cycloalkens, Aralkens oder der Verbindung der Formel (III), beträgt. Der als Starter der erfindungsgemässen Reaktion geeignete Katalysator ist nicht neu und kann beispielsweise ein peroxidischer Radikalbildner oder Azobisisobutyronitril sein.

Um eine intensive Vermischung der den Katalysator sowie die olefinische Reaktionskomponente enthaltenden Lösung mit dem Phosphorwasserstoff zu gewährleisten, ist es wichtig, die Kühlzone des Reaktors bei einer ausreichend niedrigen Temperatur von vorzugsweise 20° bis 30°C und einem PH_3 -Druck im Reaktor von vorzugsweise 120–180 bar zu

betreiben, so dass in dieser Zone der Phosphorwasserstoff in flüssigem Zustand vorliegt. Die Vermischung der Reaktionskomponenten kann beispielsweise durch den Einsatz von Füllkörpern oder anderen geeigneten Mischerelementen in den Reaktor bewirkt werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung besteht darin, in der Reaktionszone eine Temperatur von 110 bis 130°C aufrechtzuerhalten. Unter den in der Reaktionszone herrschenden Reaktionsbedingungen tritt eine Verdampfung des Phosphorwasserstoffes und eine schnelle Reaktion mit dem olefinischen Reaktionspartner ein. Nach einer Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor, die dem 13- bis 15fachen der Halbwertszerfallzeit des Katalysators entspricht, kann das Reaktionsgemisch am Boden des Reaktors abgezogen werden. Der bei der nachfolgenden Entspannung des Reaktionsgemisches auf Atmosphärendruck freiwerdende überschüssige, nicht umgesetzte Phosphorwasserstoff sowie das bei der Destillation des Reaktionsgemisches zurückgewonnene Gemisch aus Lösungsmittel und nicht umgesetzter olefinischer Reaktionskomponente können im Kreislauf in dem Reaktor zurückgeführt werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann beispielsweise ein im oberen Teil mit einem Kühlmantel und im unteren Teil mit einem Heizmantel ausgestatteter Hochdruckreaktor verwendet werden, dessen Verhältnis von Durchmesser zur Höhe 1:50 bis 1:200 beträgt, wobei der Durchmesser mit steigendem Durchsatz zu vergrössern ist, während zur Verlängerung der Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor dessen Höhe entsprechend zu verlängern ist. Die Zuführung der Reaktionskomponenten am Kopf des Reaktors sowie der Austrag am Boden des Reaktors kann mit bekannten technischen Hilfsmitteln, wie z.B. Kompressoren oder Pumpen bzw. getakteten Ablassventilen, bewirkt werden. Schliesslich kann das Mischen der Ausgangsprodukte im Reaktor mit Hilfe von in den Reaktor eingebrachten Füllkörpern herbeigeführt werden.

Der Ablauf des erfindungsgemässen Verfahrens lässt sich beispielsweise wie folgt charakterisieren:

Nach sorgfältigem Spülen der gesamten Apparatur mit Stickstoff wird das Reaktionsrohr mit Phosphorwasserstoff bis zum Enddruck des Kompressors, der min. 80 bar betragen soll, gefüllt. Dann wird der untere Teil des Reaktors mit Dampf bzw. Heisswasser geheizt und der obere Teil mit Kühlwasser gekühlt. Sodann wird mit Hilfe einer Dosierpumpe die vorbereitete Reaktionslösung, die aus dem bei Raumtemperatur flüssigen oder im inerten Lösemittel ausreichend löslichen Olefin, einem inerten Lösemittel sowie dem Radikalstarter besteht, am Kopf der Reaktionskolonne eingespritzt. Die Reaktionslösung vermischt sich nun im oberen, gekühlten Teil des Reaktors mit dem Phosphorwasserstoff, wird durch die Schwerkraft langsam nach unten in den heissen Teil des Reaktors befördert und reagiert dort ab. Die Temperatur im beheizten Teil des Reaktors wird so gewählt, dass der eingesetzte Radikalstarter bei der vorbestimmten Verweilzeit zu mehr als 99,99% zerfällt. Am Boden des Reaktors wird das Reaktionsgemisch abgezogen und aufgearbeitet, derart, dass man das inerte Lösungsmittel abdestilliert und den verbleibenden Rückstand je nach den physikalischen Eigenschaften des erzeugten Phosphins destilliert oder kristallisiert.

Das erfindungsgemässe Verfahren besitzt gegenüber dem bekannten Verfahren den Vorteil, dass es eine verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute, einen hohen Umsetzungsgrad unter Vermeidung von Nebenreaktionen sowie eine kontinuierliche Betriebsweise ermöglicht.

Die erfindungsgemäss hergestellten Produkte stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Katalysatoren für Hydroformylierungsreaktionen dar.

Beispiel 1

In einen im oberen Teil mit Kühlmantel und im unteren Teil mit Heizmantel umgebenen rohrförmigen und mit Füllkörpern gefüllten Hochdruckreaktor mit einem Durchmesser von 2 cm und einer Höhe von 250 cm wurde mit Hilfe eines Membrankompressors Phosphorwasserstoff eingepresst. Der untere Heizmantel war mit Dampf auf 120°C geheizt, der obere Kühlmantel mit Frischwasser auf etwa 25°C gekühlt. Es stellte sich im Reaktor ein Druck von 150 bar ein. Dann wurde aus einer Vorlage eine Lösung, bestehend aus Cyclohexen, Toluol und Azobisisobutyronitril im Gewichtsverhältnis 50:50:1 in den Reaktor eingepumpt. Nachdem etwa 300 ml der Lösung eingeleitet waren, wurde das am Boden des Reaktors befindliche Ablassventil geöffnet. Die Abnahmemenge des Reaktionsgemisches wurde durch Wahl der Öffnungszeit und der Öffnungsweite des Ventils so eingestellt, dass sie mit der eingepumpten Menge der Lösung in etwa übereinstimmte. Auf diese Weise wurde stündlich etwa 1 Liter der vorgenannten Lösung durch den Reaktor gefördert. Die Lösung wurde hinter dem Ablassventil in einem Produktbehälter entspannt, von gelöstem PH_3 befreit und kernresonanzspektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass ausschliesslich primäres Cyclohexylphosphin entstanden war. (^1P : Dublett bei +110 und 121 ppm gegen 85% H_3PO_4 als externen Standard). Mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums wurde ein Umsatz von 70% des eingesetzten Cyclohexens ermittelt.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde eine Mischung aus n-Octen-(1), Toluol und Azobisisobutyronitril eingepumpt. Die Analyse des Produktes wurde kernresonanzspektroskopisch vorgenommen. Es zeigte sich, dass bei einem Octen-Umsatz von 70% der eingesetzten Menge die Ausbeute an primärem 1-Octylphosphin 80%, bezogen auf die umgesetzte Menge des Octens, betrug.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch eine Mischung aus Cyclooctadien-(1,5), Toluol und Azobisisobutyronitril eingepumpt wurde. Die gaschromatographische Analyse des Produktes ergab folgende quantitative Zusammensetzung des Reaktionsgemisches:

Toluol:	50,5 Gew.-%
9H-9-Phosphabicyclononan	
(Isomerengemisch des 3.3.1- und 4.2.1-nonans):	43,9 Gew.-%
Cyclooctadien-1,5:	4,1 Gew.-%
tert. Phosphin (4 Isomere):	1,5 Gew.-%

Dies entspricht einem 90%igen Umsatz des eingesetzten Cyclooctadiens-1,5 und einer 96%igen Ausbeute an gewünschtem sekundärem Phosphin, bezogen auf die umgesetzte Cyclooctadienmenge.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

In einem 1-Liter-Autoklaven wurden 5 g Azobisisobutyronitril, 50 g Benzol und 108 g (1 Mol) 1,5-Cyclooctadien vorgelegt und ausserdem 34 g (1 Mol) PH_3 einkondensiert. Danach wurde das Gemisch vorsichtig auf 80°C erwärmt, wobei der Druck auf 18 bar anstieg. Die Reaktion setzte nach einer Induktionsperiode von 1 Stunde ein und verursachte einen geringen Temperaturanstieg auf 90°C, während sich

der Druck innerhalb von 12 Stunden auf 6 bar verminderte.

Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab folgendes Ergebnis:

7 Gew.-% Cyclooctadien-1,5
20 Gew.-% tert. Phosphin (4 Isomere)
49 Gew.-% 9H-9-Phosphabicyclononan
(Isomerengemisch des 3.3.1- und 4.2.1-nonans)
24 Gew.-% Benzol.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

In einen 1-Liter-Autoklaven wurden 5 g Azobisisobutyronitril, 50 g Benzol und 82 g (1 Mol) Cyclohexen vorgelegt und ausserdem 68 g (2 Mol) Phosphorwasserstoff einkondensiert. Dann wurde auf 85°C erwärmt, wobei der Druck zunächst auf 40 bar stieg und sich dann langsam auf 25 bar verminderte. Nach 6 Stunden ergab sich keine Druckänderung mehr. Die kernresonanzspektroskopische Analyse des Reak-

tionsgemisches ergab bei einem 78gew.-%igen Umsatz des eingesetzten Cyclohexens eine Ausbeute von 60% an primärem und 40% an sekundärem Cyclohexylphosphin, bezogen auf die umgesetzte Menge.

5

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

In einen 1-Liter-Autoklaven wurden 5 g Azobisisobutyronitril, 50 g Benzol und 112 g (1 Mol) 1-Octen vorgelegt und ausserdem 136 g (4 Mol) Phosphorwasserstoff einkondensiert. Dann wurde der Autoklaveninhalt auf 90°C erwärmt, wobei der Druck zunächst auf 70 bar anstieg und anschliessend langsam auf 55 bar abfiel. Nach 5 Stunden blieb der Druck konstant. Die kernresonanzspektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches ergab bei einem Umsatz von 85 Gew.-% des eingesetzten Octens eine Ausbeute von 70% an primärem Octylphosphin, 20% an sekundärem Octylphosphin und 10% an tertiärem Octylphosphin, jeweils bezogen auf die umgesetzte 1-Octen-Menge.