

Bálint Heil und László Markó

## Homogenkatalytische Hydrierung von Aldehyden mit Rhodiumcarbonyl-Katalysatoren

Aus dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut „MÁFKI.“, Veszprém, Ungarn  
(Eingegangen am 6. September 1965)

Aldehyde können unter den Bedingungen der Hydroformylierung (200°, 300–350 at CO + H<sub>2</sub>) in Gegenwart von RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O als Katalysator zu Alkoholen hydriert werden. Die Hydrierung verläuft nur bei hohem Kohlenoxid-Partialdruck, und die Reaktionsprodukte sind durch gelöste Rhodiumkomplexe gefärbt. Diese Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß im Reaktionsgemisch gelöste Rhodiumcarbonyle die eigentlichen Katalysatoren sind.

Nach neueren Untersuchungen ist Rhodium als Katalysator für die Hydroformylierung von Olefinen (Oxo-Synthese) ein weitaus aktiverer Katalysator<sup>1)</sup> als das seit mehr als zwei Jahrzehnten in Industrie und Forschung praktisch allein angewandte Kobalt. Es war daher von Interesse zu prüfen, in welchem Maße Rhodium als Katalysator für andere, durch Kobalt katalysierte Reaktionen mit Kohlenoxid und Wasserstoff geeignet ist. Als erste Reaktion sollte die homogenkatalytische Hydrierung von Aldehyden<sup>2)</sup> und die daraus entwickelte „direkte Alkoholsynthese“<sup>3)</sup> mit Rhodium als Katalysator untersucht werden.

Orientierende Versuche zeigten, daß bei der Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodium als Katalysator bei 170–200° bedeutende Mengen von Alkoholen durch Hydrierung der Aldehyde entstehen. Ausgehend von dieser Beobachtung wurden jetzt auch verschiedene Aldehyde direkt eingesetzt (Tab. 1). Es konnten – wie ersichtlich – Alkoholausbeuten bis zu 90% erreicht werden.

Die Reaktionsprodukte gut verlaufender Versuche waren immer rot gefärbt, was darauf hindeutete, daß im Reaktionsgemisch gelöste Rhodiumkomplexe diese Hydrierung katalysieren. Um den homogenen, komplexkatalysierten Charakter der Hydrierung zu beweisen, wurden mit Benzaldehyd als Modellsubstanz Hydrierversuche bei konstantem Wasserstoff-Partialdruck und wechselndem Kohlenoxid-Partialdruck durchgeführt (Tab. 2).

<sup>1)</sup> *Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen* (Erf. G. Schiller), Dtsch. Bundes-Pat. 953 605 (1952), C. A. 53, 11 226 g (1959); *Esso Research and Engineering Company*, Engl. Pat. 801 734 (1956), C. A. 53, 7014 g (1959); *Esso Research and Engineering Company* (Erf. V. L. Hughes), Amer. Pat. 2 880 241 (1956), C. A. 53, 14 938 b (1959); *Esso Research and Engineering Company* (Erf. J. H. Bartlett und V. L. Hughes), Amer. Pat. 2 894 038 (1956), C. A. 54, 2216 a (1960); H. C. Imjanitov und D. M. Rudkowskij, *Neftechimija* 3, 198 (1963), C. A. 60, 9072 e (1964); M. Morikawa, *Bull. chem. Soc. Japan* 37, 379 (1964), C. A. 60, 13134 e (1964); H. Wakamatsu, *J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect.* [Nippon Kagaku Zasshi] 85, 227 (1964), C. A. 61, 13 173 d (1964).

<sup>2)</sup> I. Wender, R. Levine und M. Orchin, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4375 (1950); I. Wender, H. Greenfield und M. Orchin, ebenda 73, 2656 (1951); L. Markó, *Proc. chem. Soc.* [London] 1962, 67.

<sup>3)</sup> J. Berty, E. Oltay und L. Markó, *Chem. Techn.* 9, 283 (1956); M. Freund und L. Markó, *Brennstoff-Chem.* 46, 100 (1965).

Tab. 1. Herstellung von Alkoholen aus verschiedenen Olefinen und Aldehyden mit „Synthesegas“ ( $\text{CO} + \text{H}_2 = 1:1$ ). Anfangsdruck 230–240 at bei Raumtemperatur, Katalysator  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ausgangs- verbindung	Tem- peratur	Reaktions- zeit (Min.)	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$	Produkt	Ausb. %
n-Hepten-(1)	200°	90	0.43	Octylalkohole	73
Cyclohexen	200°	90	0.43	Hexahydrobenzyl- alkohol	89
Cyclohexen	200°	90	0.105	Hexahydrobenzyl- alkohol	87
Propionaldehyd	175°	150	0.43	Propanol	57
Butyraldehyd	200°	120	0.43	Butanol	78
Butyraldehyd	170°	220	0.43	Butanol	70
Butyraldehyd	200°	240	0.11	Butanol	73
Benzaldehyd	200°	150	0.43	Benzylalkohol	64
Benzaldehyd	200°	150	0.10	Benzylalkohol	48

\*<sup>1</sup>) mg-Atom Rh pro Mol Ausgangsverbindung.

Tab. 2. Einfluß des Kohlenoxid-Partialdruckes auf die Hydrierung von Benzaldehyd mit Rhodium als Katalysator. 200°, 90 Min.,  $\text{H}_2$ -Anfangs-Partialdruck bei Raumtemperatur 120 at, 0.43 mg-Atom Rhodium pro Mol Benzaldehyd

CO-Anfangs- druck bei Raumtemp. (at)	Katalysator	Benzylalkohol Ausb. %
—	Metallisches Rhodium auf Kieselgel	65.6
—	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	63.3
30	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—
70	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13.4
85	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	26.4
102	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	72.7

Die Versuche beweisen, daß Aldehyde mit Rhodium-Katalysatoren auf zwei prinzipiell verschiedene Arten zu Alkoholen hydriert werden können: entweder durch reinen Wasserstoff, in welchem Falle metallisches Rhodium als heterogener Katalysator wirksam ist (dieser kann auch aus  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Reaktionsgemisch selbst gebildet werden), oder mit Kohlenoxid/Wasserstoff-Gemischen mit hohem CO-Gehalt. Im letzteren Falle dienen wahrscheinlich kohlenoxidhaltige, im Reaktionsgemisch lösliche Rhodiumkomplexe als eigentliche Katalysatoren der Hydrierung\*). Die Komplexe müssen durch einen hohen Kohlenoxid-Partialdruck stabilisiert werden; bei einem geringen CO-Gehalt des Synthesegases übt das Kohlenoxid nur mehr eine „vergiftende“ Wirkung auf das metallische Rhodium aus, so daß keine Hydrierung stattfindet.

\*<sup>1</sup>) *Ann. b. d. Korr. (1. 2. 1966)*: Weiterhin berichteten J. A. Osborn, G. Wilkinson und J. F. Young [Chem. Com. 17 (1965)] unlängst über eine Methode, nach der Heptaldehyd bei 50° und 110 at Wasserstoff mit  $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}_3$  als Katalysator zu Heptylalkohol hydriert werden kann. Hier handelt es sich wahrscheinlich ebenfalls um eine homogene Katalyse.

Über die genauere Natur der homogen-katalytisch aktiven Rhodiumkomplexe kann zur Zeit noch keine Aussage gemacht werden. Die große Ähnlichkeit zu der durch Kobaltcarbonyl katalysierten Aldehyd-Hydrierung würde die Annahme rechtfertigen, daß die von *Hieber* und *Lagally*<sup>4)</sup> beschriebenen  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  — ähnlich  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  und  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  — die aktiven Katalysatoren sind. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, in den Reaktionsprodukten infrarotspektroskopisch die obigen Rhodiumcarbonyle nachzuweisen, so daß eine derartige Folgerung verfrüht wäre. Der entscheidende Einfluß des Kohlenoxid-Partialdruckes läßt es immerhin als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß kohlenoxidhaltige Rhodiumkomplexe, also Rhodiumcarbonyle, als Katalysatoren zu betrachten sind.

In die gleiche Richtung weist ein Versuch mit einer aus  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  hergestellten Hexanlösung von  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ <sup>4)</sup>, die als Katalysator bei der Hydrierung von n-Butyraldehyd unter den Reaktionsbedingungen der Tab. 2 74% n-Butylalkohol entstehen ließ.

### Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionsprodukte wurden durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet, die Alkohole durch Siedepunkt, Brechungsindex und OH-Zahl identifiziert.

**Hydrierung von Benzaldehyd:** 159 g (1.5 Mol) Benzaldehyd und 0.168 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.64 mMol) wurden in einen säurebeständigen 600-ccm-Schüttelautoklaven gebracht, 240 at  $\text{CO} + \text{H}_2$  (1 : 1) aufgedrückt und auf 200° erhitzt. Während des Aufheizens fing die Hydrierung bei 160–170° an, erkennbar durch die Druckabnahme. Sobald der Druck unter 260 at sank, wurde Wasserstoff bis zu einem Enddruck von ca. 300 at nachgepreßt. Der größte Teil der Druckabnahme erfolgte in ca. 30 Min., der Versuch wurde aber solange weitergeführt, bis kein weiterer Druckabfall mehr festzustellen war (150 Min.). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gas abgeblasen und ein Teil (100 g) des Gesamtproduktes (160 g) bei Normaldruck destilliert. Bei 84° ging zuerst ein wäßr. azeotropes Gemisch (3.85 g) über. Die Hauptfraktion (76.5 g) folgte bei 92–93°/10 Torr.  $n_D^{20}$  1.5403, OH-Zahl 440 mg KOH/g, Ausb. 103.8 g (0.96 Mol = 64%) Benzylalkohol.

Die übrigen Alkohole erhielt man analog.

<sup>4)</sup> *W. Hieber* und *H. Lagally*, *Z. anorg. allg. Chem.* **251**, 96 (1943).

[431/65]

© Verlag Chemie, GmbH. 1966 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 465516 vchw d — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 260. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 23. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.