

Bálint Heil und László Markó

Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodiumcarbonyl-Katalysatoren, II¹⁾

Einfluß der Olefinstruktur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie und der Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Veszprém

(Eingegangen am 27. Januar 1969)

Die Geschwindigkeit der Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodiumcarbonylen als Katalysatoren bei 75° nimmt in folgender Reihenfolge ab: Styrol \gg lineare α -Olefine $>$ lineare innenständige Olefine $>$ einfach verzweigte Olefine \gg mehrfach verzweigte Olefine. Diese Abstufung der Reaktivität weist auf elektronische Effekte hin. Isomerisierung der Olefine findet nicht statt.

Der Einfluß der Olefinstruktur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung wurde bisher nur im Falle von Kobaltkatalysatoren systematisch untersucht²⁾. Danach reagieren geradkettige, endständige Olefine am schnellsten, dann folgen geradkettige, innenständige Olefine und am langsamsten werden verzweigte Olefine umgesetzt, wobei die Verzweigung der Kohlenstoffkette eine um so stärkere Wirkung hat, je näher sie der Doppelbindung liegt.

Über die Hydroformylierungsgeschwindigkeit verschiedener Olefine mit Rhodium als Katalysator liegen nur spärliche Angaben vor. So berichtete *Wakamatsu*³⁾, daß 2-Olefine schneller reagieren als 1-Olefine, während *Rudkowskij* und Mitarbb.⁴⁾ keine wesentlichen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit von Hexen-(1), Isobutylen und Cyclohexen gefunden haben.

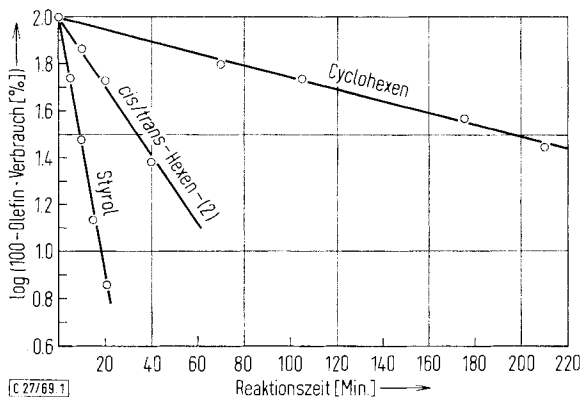
Unsere Versuchsergebnisse mit 16 verschiedenen Olefinen sind in der Tabelle zusammengestellt. Die unter den angeführten Reaktionsbedingungen ermittelten scheinbaren sog. „Brutto“-Geschwindigkeitskonstanten wurden in den meisten Fällen aus zwei parallelen Versuchen berechnet, wobei Versuche, bei denen der mittlere Wert der einzelnen Ergebnisse um mehr als $\pm 5\%$ abwich, nicht in Betracht gezogen wurden. In allen Fällen wurde hinsichtlich der Olefinkonzentration eine Reaktion erster Ordnung gefunden, in Übereinstimmung mit unseren früheren kinetischen Messungen¹⁾. Einige Beispiele dafür gibt die Abbild.

¹⁾ Als I. Mittel. soll gelten: *B. Heil* und *L. Markó*, Chem. Ber. 101, 2209 (1968).

²⁾ *I. Wender*, *S. Mellin*, *S. Ergun*, *H. W. Sternberg* und *H. Greenfield*, J. Amer. chem. Soc. 78, 5401 (1956).

³⁾ *H. Wakamatsu*, J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. [Nippon Kagaku Zassi] 85, 227 (1964), C. A. 61, 13173 d (1964).

⁴⁾ *V. Yu. Gankin*, *L. S. Genender* und *D. M. Rudkowskij*, Zh. Prikl. Chim. 40, 2029 (1967), C. A. 68, 77592f (1968).



Hydroformylierung einiger Olefine mit $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ als Katalysator, Abhängigkeit des Olefin-Verbrauches von der Reaktionszeit

Hydroformylierung von Olefinen verschiedener Struktur in Toluol bei 75° mit Rhodiumcarbonyl-Katalysatoren

Konzentrationen: Olefin 0.4 Mol/l; Katalysator $5.3 \cdot 10^{-2}$ mMol $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ /l; Synthesegas 130 at $\text{CO} + \text{H}_2$ (1 : 1)

	Brutto-Geschwindigkeitskonstante ($10^3 \cdot k \cdot \text{min}^{-1}$)
Styrol	124
A. Lineare α -Olefine	
Hexen-(1)	55.8
Hepten-(1)	54.2
Octen-(1)	50.1
Decen-(1)	40.5
B. Lineare, innenständige Olefine	
cis/trans-Hexen-(2)	34.4
cis-Hepten-(2)	40.2
cis/trans-Hepten-(3)	41.9
C. Verzweigte Olefine	
2-Methyl-penten-(1)	25.7
2-Methyl-penten-(2)	14.5
trans-4-Methyl-penten-(2)	29.7
2.4.4-Trimethyl-penten-(2)	3.0
2.3-Dimethyl-buten-(2)	0.7
D. Cyclische Olefine	
Cyclohexen	6.1
Cyclopenten	16.2
1-Äthyl-cyclohexen-(1)	2.9

Die Geschwindigkeit der Hydroformylierung nimmt also mit Rh-Katalysatoren in folgender Reihe ab:

Styrol \gg lineare α -Olefine $>$ lineare innenständige Olefine $>$ einfach verzweigte Olefine \gg mehrfach verzweigte Olefine.

Diese Reihenfolge kann am besten durch elektronische Effekte gedeutet werden: durch elektronenspendende Alkylgruppen in der Nähe der Doppelbindung wird die Reaktionsgeschwindigkeit stufenweise vermindert. Die Phenylgruppe (elektronenziehend) zeigt einen entgegengesetzten Effekt. Diese Beobachtung deutet gleichzeitig darauf hin, daß sterische Effekte wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle spielen, was in Hinblick auf das relativ große Rhodiumatom nicht überraschend ist.

Auffallend ist die qualitative Ähnlichkeit unserer Meßergebnisse mit denjenigen von *Wender* und Mitarbb.²⁾, doch wurde die Reaktionsgeschwindigkeit des Styrols mit Kobaltcarbonylen als Katalysatoren nicht bestimmt.

Eine ausführliche Besprechung des Mechanismus sei zunächst dahingestellt, wir möchten aber erwähnen, daß im Falle verschiedener Olefine im Reaktionsgemisch verschiedene Rhodiumcarbonyl-Komplexe infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden können. Das läßt darauf schließen, daß die relative Geschwindigkeit der einzelnen Teilreaktionen von der Olefinstruktur abhängt und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (und damit auch die Kinetik) der Hydroformylierung verschiedener Olefine unterschiedlich sein kann.

Unter den angewandten Bedingungen findet keine Isomerisierung der Olefine statt. Diese Beobachtung ist mit den Ergebnissen von *Asinger* und Mitarbb.⁵⁾ nicht in Widerspruch, die zwar bei 150° eine starke isomerisierende Wirkung der Rhodiumcarbonyle festgestellt haben, aber gleichzeitig zeigen konnten, daß diese Isomerisation stark temperaturabhängig ist.

Beschreibung der Versuche

Die Hydroformylierung der Olefine wurde in einem 400-ccm-Autoklaven aus Chromnickel-18 : 8-Stahl durchgeführt. 90 ccm Toluol, 0,04 Mol *Olefin* und 5 ccm einer $Rh_4(CO)_{12}$ -Lösung in Toluol [4 mg $Rh_4(CO)_{12}$] wurden eingewogen, der Autoklav mit Stickstoff gespült, das Gemisch $CO+H_2$ (1 : 1) bis zum berechneten Druck aufgepreßt und auf 75° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temp. wurde dem Autoklaven eine Probe entnommen. Die Konzentration des Olefins in dieser Probe wurde als Ausgangs-Konzentration beim Start der Reaktion betrachtet. Im weiteren Verlauf wurden neuerlich Proben entnommen. Das durch die Hydroformylierung verbrauchte Gas bzw. die durch Probenahmen verursachten Druckabnahmen wurden durch Nachpressen des Ausgangs-Gasgemisches ergänzt.

Die quantitative Zusammensetzung der entnommenen Proben wurde gaschromatographisch kontrolliert (Säule: 1 m, 4 mm, 25% Trikresylphosphat/Celite; Temp. 158°; Trägergas: Wasserstoff, 1,3 l/h; Detektor: Heizdraht; Innerer Standard: Dodecan). Die Abhängigkeit der Olefin-Konzentration von der Reaktionszeit wurde graphisch wiedergegeben (siehe Abbild.). Aus den Steigungen der so erhaltenen Geraden wurden mit Hilfe der für Reaktionen erster Ordnung gültigen Gleichung die scheinbaren sog. „Brutto“-Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

$Rh_4(CO)_{12}$ wurde aus $RhCl_3 \cdot xH_2O$ (Handelsware mit 39,0% Rh-Gehalt) nach I. c.⁶⁾ hergestellt. Die Reinheit des Carbonyls wurde IR-spektroskopisch und analytisch durch Bestimmung des Rhodium-Gehaltes kontrolliert.

Die Olefine wurden vor Verwendung unter Argon als Schutzgas frisch destilliert und ihre Reinheit gaschromatographisch kontrolliert.

⁵⁾ B. Fell, W. Rupilius und F. Asinger, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3261.

⁶⁾ W. Hieber und H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 96 (1943).