

Bálint Heil, László Markó und György Bor\*)

Hydroformylierung von Olefinen mit Rhodiumcarbonyl-Katalysatoren, III<sup>1)</sup>

## Beitrag zum Mechanismus der Reaktion

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém, Ungarn

(Eingegangen am 17. Mai 1971)

Carboxylato-rhodiumcarbonyl-Komplexe vom Typ  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CR})]_2$  konnten im Reaktionsgemisch einer rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen nachgewiesen werden. Die Gruppe R des Carboxylato-Liganden stammt von der dem eingesetzten Olefin entsprechenden Alkylgruppe. Die Carboxylato-Komplexe entstehen wahrscheinlich bei der durch Sauerstoffspuren verursachten Oxydation von Acylrhodiumcarbonyl-Komplexen, die während der katalytischen Reaktion als sehr labile Zwischenprodukte gebildet werden.

### Hydroformylation of Olefins with Rhodium Carbonyls as Catalysts, III<sup>1)</sup> On the Mechanism of the Reaction

Samples taken from the reaction mixtures of olefin hydroformylation with rhodium as catalyst contained carboxylatorhodiumcarbonyl complexes of the type  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CR})]_2$ . The alkyl group R was furnished by the olefin used. The carboxylato complexes were probably formed from acylrhodiumcarbonyls through oxidation caused by traces of oxygen. This provides indirect evidence for the formation of acylrhodiumcarbonyls as labile intermediates of the catalytic reaction.

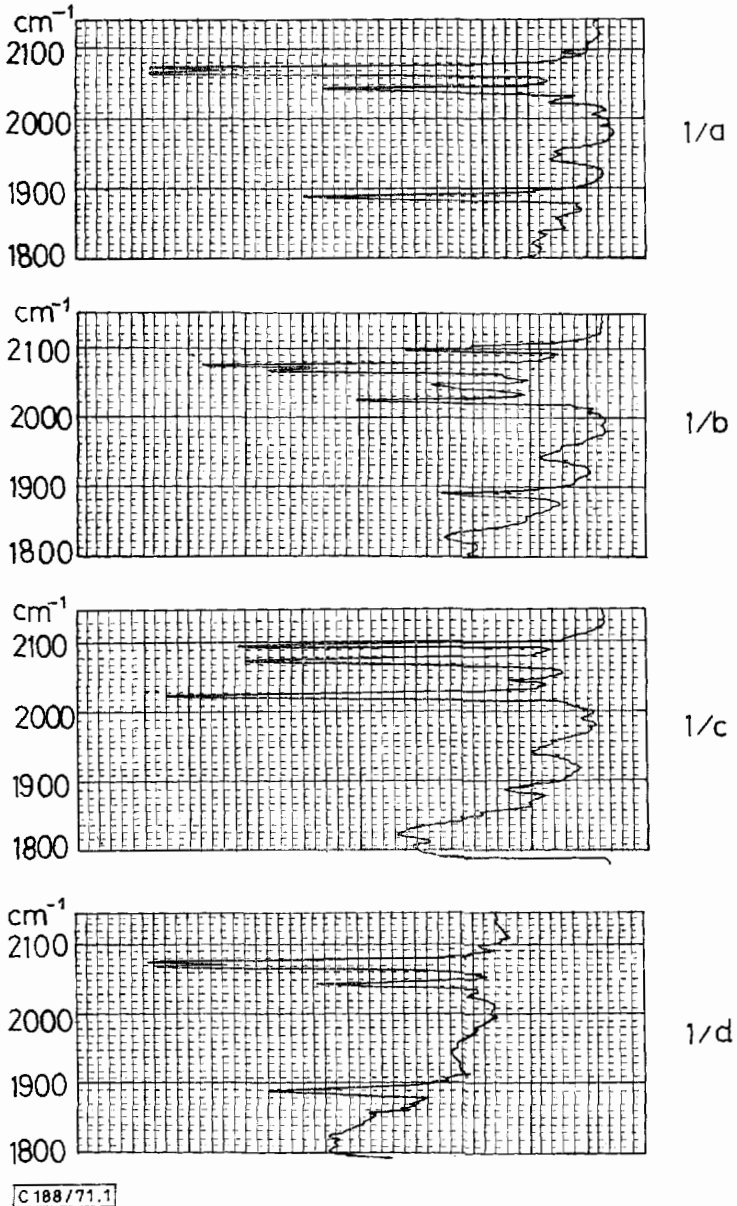
Kinetische Untersuchungen<sup>1,2)</sup> lassen darauf schließen, daß die Mechanismen der Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart von Kobalt- und Rhodium-Katalysatoren einander sehr ähnlich sein müssen. Eine eindeutige Klärung des Problems wurde aber dadurch erschwert, daß im Gegensatz zu der kobalt-katalysierten Synthese<sup>3)</sup> im Falle von Rhodium-Katalysatoren weder die entsprechenden Acylrhodiumcarbonyle  $[\text{RCORh}(\text{CO})_4]$  noch  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  oder  $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$  infrarotspektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnten. Stattdessen erschienen — wie schon erwähnt<sup>1,2)</sup> — Absorptionsbanden, die auf die Anwesenheit anderer Rhodiumcarbonyle deuteten. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Identifizierung dieser Rhodiumcarbonyl-Komplexe und über ihre Rolle bei der Hydroformylierung.

\*) Ungarisches Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut („MÁFKI“), Veszprém. Derzeitige Adresse: Istituto di Chimica Generale, L'Università, Padova, Italien.

1) II. Mitteil.: B. Heil und L. Markó, Chem. Ber. **102**, 2238 (1969).

2) B. Heil und L. Markó, Chem. Ber. **101**, 2209 (1968).

3) L. Markó, G. Bor, G. Almásy und P. Szabó, Brennstoff-Chem. **44**, 184 (1963).



C 188 / 71.1

Abbild. 1. Hydroformylierung von Äthylen in Hexanlösung in Gegenwart von  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  als Katalysator bei  $75^\circ$  und  $190$  at ( $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 6 : 3$ ). IR-Spektren von Flüssigkeitsproben, die zu verschiedenen Zeitpunkten dem Autoklav entnommen wurden.

- a) Vor Einpressen von  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0 Min.)
- b) Während der Reaktion (10 Min.)
- c) Während der Reaktion (20 Min.)
- d) Nach Ablauf der Reaktion (100 Min.)

Orientierende Versuche ergaben, daß im Reaktionsgemisch außer  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  und ganz geringen Mengen von  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  praktisch nur ein unbekannter Komplex [im weiteren Komplex A] infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden kann (Banden um 2095, 2073 und 2022/cm). Das Erscheinen des Komplexes A erfordert einerseits die Erfüllung aller zur Hydroformylierung nötigen Bedingungen, also die gleichzeitige Anwesenheit von Olefin,  $\text{H}_2$  und CO, andererseits kann der Komplex A nur solange nachgewiesen werden, als die Reaktion tatsächlich abläuft und verschwindet nach der Konversion des Olefins aus den Proben. Diese Tatsache läßt sich mit den IR-Spektren der Abbild. 1 anschaulich beweisen.

Der Komplex A zeigt also die Eigenschaften, die für ein Zwischenprodukt des katalytischen Zyklus charakteristisch wären.

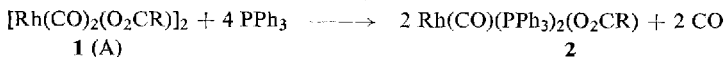
### Identifizierung von Komplex A als $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CR})]_2$ (1)

Die Ähnlichkeit in der Lage und der Intensität der  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden mit denen der Komplexe  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CR})]_2$ , die zuerst von *Lawson* und *Wilkinson*<sup>4)</sup> beschrieben wurden, legten die Vermutung nahe, daß es sich bei dem beobachteten Komplex A um ein Rhodiumcarbonyl-carboxylato-Derivat handle. Diese Vermutung wurde experimentell folgendermaßen bewiesen:

a) Die Hydroformylierung von Äthylen in Gegenwart von  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ , gelöst in Hexan, wurde nach kurzer Reaktionszeit durch Expansion des Autoklaveninhaltes unterbrochen, und aus der so erhaltenen Lösung Komplex A durch Einengen und Sublimieren isoliert. Die so erhaltenen, nicht einwandfrei reinen, grünlichblauen Kristalle lösten sich mit gelber Farbe in Hexan (dieser Dichroismus ist für die  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CR})]_2$ -Komplexe charakteristisch<sup>4)</sup>).

Das IR-Spektrum der so erhaltenen Substanz ähnelte im Bereich von 2400–800/cm dem einer Probe von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_2$ , hergestellt nach *Lawson* und *Wilkinson*<sup>4)</sup> aus  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  und  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ . Das Spektrum des aus dem Reaktionsgemisch isolierten Komplexes A zeigte aber unter anderem auch eine Bande bei 1740/cm, was auf Verunreinigung durch organische Carbonylverbindungen hindeutete.

b) Der nach a) isolierte Komplex A (1) wurde in das besser kristallisierende Triphenylphosphin-Derivat (2) übergeführt:



Das IR-Spektrum dieser gelben, kristallinen Substanz stimmte im Bereich 2300 bis 400/cm weitgehend mit dem des aus dem Acetato-Komplex  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_2$  hergestellten Triphenylphosphin-Derivats  $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)$ <sup>5)</sup> überein. Auch die Elementaranalyse von 2 war mit der vorgeschlagenen Struktur ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , s. weiter unten) gut im Einklang.

<sup>4)</sup> *D. N. Lawson* und *G. Wilkinson*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1900.

<sup>5)</sup> Über die Herstellung und Eigenschaften dieses Komplexes soll später ausführlicher berichtet werden.

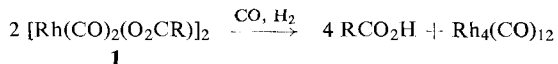
c)  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)]_2$ , gelöst in Hexan, wird unter den Reaktionsbedingungen der Hydroformylierung ( $75^\circ$ , 100 at CO, 100 at  $\text{H}_2$ ) schnell in  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  übergeführt. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der Beobachtung, daß nach Umsetzung des Olefins der Komplex A im Reaktionsgemisch nicht mehr beobachtet werden kann. Gleichzeitig erscheint die Acetatogruppe der Verbindung im Reaktionsprodukt in Form von Essigsäure, wie durch Veresterung mit Äthanol und gaschromatographische Identifizierung des Äthylacetats gezeigt werden konnte.

d) Der nach a) isolierte Komplex A wurde unter Hydroformylierungsbedingungen ebenfalls in  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  und Propionsäure (gaschromatographisch identifiziert in Form von Äthylpropionat) umgesetzt. Dies beweist, daß im Falle von Äthylen als Olefin  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  ist.

### Bildung und Rolle der Komplexe $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CR})]_2$ bei der Hydroformylierung

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse beweisen, daß in den Proben, die aus dem Reaktionsgemisch der Hydroformylierung in Gegenwart von Rhodium-Katalysatoren während der Reaktion entnommen wurden, Komplexe vom Typ  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{O}_2\text{CR})]_2$  vorhanden sind, und daß die Gruppe R die dem Olefin entsprechende Alkylgruppe ist.

Wie aber die unter c) und d) beschriebenen Versuche zeigten, können diese Carboxylato-Komplexe nicht Zwischenverbindungen des katalytischen Vorganges sein, da sie durch Kohlenoxid und Wasserstoff nicht in Aldehyde, sondern in Carbonsäuren übergeführt werden:

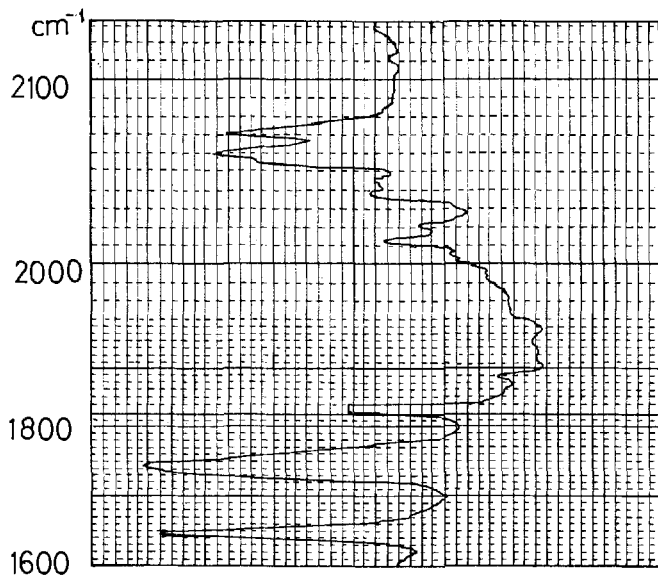


Es muß sich also bei den Komplexen A um Produkte einer Nebenreaktion handeln. Im weiteren haben wir versucht, die Art dieser Nebenreaktion zu klären.

Versuche in einer Hochdruck-Infrarot-Küvette haben gezeigt, daß die Carboxylato-Komplexe unter den Reaktionsbedingungen der katalytischen Hydroformylierung ( $75^\circ$  und 110 at CO +  $\text{H}_2$ ) im Reaktionsgemisch *nicht* (oder in nur äußerst geringen Mengen) nachgewiesen werden können. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches (Abbild. 2) zeigt nämlich während der Reaktion neben geringen Mengen von  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  zahlreiche Banden im Gebiet 2100—2000/cm, die aber nicht Banden des Komplexes A sind. Eine der Banden (bei 2072/cm) deutet auf die Anwesenheit von  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ , zahlreiche andere (2060, 2054, 2038, 2021, 2012/cm) müssen aber mindestens zwei, eventuell drei unbekanntes Rhodiumcarbonylen zugeschrieben werden.

Alle diese Verbindungen verschwinden nach Ablauf der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch und sind daher als die tatsächlichen Zwischenverbindungen des katalytischen Vorganges zu betrachten.

Die in den Proben nachgewiesenen Carboxylato-Komplexe bilden sich demnach aus diesen Intermediären während der Probenahme. Ihre Struktur machte es sehr wahrscheinlich, daß es sich dabei um eine Oxydationsreaktion handelt. Indirekt konnte diese Annahme durch Hydroformylierungsversuche mit sauerstoffhaltigen Kohlenoxid + Wasserstoff-Gemischen bestätigt werden: in den Proben der so durch-

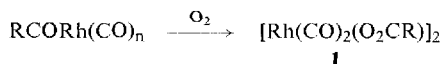


C 188/71.2

Abbild. 2. IR-Spektrum im Bereich 2100–1600/cm des Reaktionsgemisches der Hydroformylierung von Äthylen mit 110 at CO + H<sub>2</sub> bei 75° in Gegenwart von Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>

geführten Versuche erwies sich die Konzentration der Carboxylato-Komplexe wesentlich höher als bei Versuchen, in denen dem Gasgemisch kein Sauerstoff zugesetzt wurde.

Die Carboxylato-Komplexe bilden sich wahrscheinlich durch Oxydation der als Intermediäre der Hydroformylierung auftretenden Acylrhodiumcarbonyle:



Die Menge des dazu nötigen Sauerstoffs ist infolge der kleinen Katalysatorkonzentrationen sehr gering: unter den von uns angewandten katalytischen Versuchsbedingungen würden schon 20 ppm O<sub>2</sub> im CO + H<sub>2</sub>-Gasgemisch ausreichen, um das eingesetzte Rhodium über die Acyl-Komplexe vollständig in die Carboxylato-Komplexe überzuführen. Da ein so kleiner Sauerstoffgehalt der Gase aus praktischen Gründen nicht vermieden werden konnte, ließ sich die Bildung der Carboxylato-Komplexe unter unseren Versuchsbedingungen nicht verhindern, und ihr reproduzierbares Auftreten in den Proben konnte auf diese Weise zwanglos gedeutet werden.

Der Zusammenhang zwischen den als Zwischenprodukte vermuteten Acylrhodiumcarbonylen und den nachgewiesenen Carboxylato-Komplexen wurde auch durch die Änderung der Konzentration der letztgenannten, abhängig von den Reaktionsbedingungen, bestätigt. Im allgemeinen wurde gefunden, daß die Konzentration der Carboxylato-Komplexe in den Proben umso höher ausfiel, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit war. So z. B. hatte eine Erhöhung des Wasserstoff-Partialdruckes

diese Wirkung. Auch die Struktur des eingesetzten Olefins wirkte sich in dieser Weise aus: im Falle des Äthylens und der linearen, endständigen Olefine war das Rhodium in den Proben — bei entsprechenden Reaktionsbedingungen — fast ausschließlich in Form der Carboxylato-Komplexe anwesend (vgl. z. B. Abbild. 1/c). Bei der Anwendung von innenständigen linearen Olefinen war seine Konzentration unter gleichen Bedingungen schon gering, und wurden verzweigte Olefine umgesetzt, so konnten Carboxylato-Komplexe nicht mehr nachgewiesen werden, alles Rh war in den Proben als  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  zugegen.

Eine Vergrößerung der Katalysatormenge führte immer zur relativen Erhöhung der  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ -Konzentration in den Proben. Das ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß bei einer größeren Konzentration der Acylrhodiumcarbonyle die Menge des anwesenden Sauerstoffs zu der Überführung in die Carboxylato-Komplexe nicht mehr ausreicht, und so ein Teil der Acylrhodiumcarbonyle bei der Probenahme spontan zu  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  zerfällt.

Schließlich muß noch die Frage beantwortet werden, warum die Acylrhodiumcarbonyle durch den Sauerstoffgehalt des Synthesegases nur während der Probenahme und nicht schon im Reaktionsraum zu den Carboxylato-Komplexen oxydiert werden. In diesem Zusammenhang sei auch die Beobachtung erwähnt, daß die Hydroformylierungsgeschwindigkeit in Gegenwart von 5–7% Sauerstoff im Synthesegas nur auf etwa die Hälfte verringert wurde (im scharfen Gegensatz zu Kobalt-Katalysatoren, die auch auf Sauerstoffspuren sehr empfindlich sind).

Unserer Ansicht nach findet die Oxydation der Acylrhodiumcarbonyle auch im Reaktionsraum statt, die so gebildeten Carboxylato-Komplexe werden aber — wie vorhin schon bewiesen — sogleich zu Carbonsäuren und  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  abgebaut. Dadurch wird eine Anhäufung der Carboxylato-Komplexe verhindert, und der größte Teil des Rhodiums steht in aktiver Form für die Katalyse zur Verfügung. Bei der Probenahme wird dieser Regenerierungsvorgang abgebrochen und der Druckabfall begünstigt außerdem die Bildung von CO-armen Zwischenprodukten, die gegenüber Oxydation äußerst empfindlich sein können. Auf diese Weise häufen sich die unter normalen Bedingungen sehr stabilen Carboxylato-Komplexe an.

Der Nachweis der Carboxylato-Komplexe kann also als ein indirekter Hinweis auf das Auftreten von Acylrhodiumcarbonylen als Zwischenverbindungen betrachtet werden und ist somit eine weitere Stütze für die Annahme, daß die Mechanismen der Hydroformylierungen in Gegenwart von Kobalt- und Rhodiumcarbonylen im wesentlichen übereinstimmen. Durch die unbeabsichtigte Überführung in die viel stabileren Carboxylato-Komplexe konnten die wahrscheinlich äußerst unbeständigen und deshalb bisher nicht beschriebenen Acylrhodiumcarbonyle abgefangen und so der experimentellen Untersuchung zugänglich gemacht werden.

Die Verfasser danken Frau *K. Bélafi-Réthy* („MÁFKI“), Herrn *Z. Décsy* („MÁFKI“) und Herrn *G. Csontos* (Forschungsgruppe für Petrochemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften) für die Hilfe bei den IR-Untersuchungen unter Hochdruck.

## Beschreibung der Versuche

*Herstellung von  $[Rh(CO)_2(O_2C\dot{A}t)]_2$  durch Hydroformylierung von Äthylen:* 25.2 mg  $Rh_4(CO)_{12}$  in 105 ccm Hexan wurden in einem 400-ccm-Autoklaven aus Chromnickel-18: 8-Stahl unter einem CO + H<sub>2</sub>-Gemisch (65% CO und 35% H<sub>2</sub>) bei 110 at auf 75° erhitzt. Nach Erreichen dieser Temp. wurden dem Autoklaven mit Hilfe von Synthesegas 5.2 Nl Äthylen zugepreßt und der Druck auf 190 at eingestellt. Nach 20 Min. Reaktionszeit, als auf Grund von vorhergehenden Versuchen mit Probenahme die vollständige Umwandlung des  $Rh_4(CO)_{12}$  in den Carboxylato-Komplex zu erwarten war, wurde der Inhalt des Autoklaven in eine Kühlfalle abgeblasen. Nach Entfernen der organischen Verbindungen wurde der Komplex sublimiert. Ausb. 18.4 mg (59%).

*Identifizierung des Komplexes  $[Rh(CO)_2(O_2C\dot{A}t)]_2$  durch Überführung in  $[Rh(CO)-(PPh_3)_2(O_2CC_2H_5)]$ :* 60 mg des wie oben hergestellten Komplexes  $[Rh(CO)_2(O_2C\dot{A}t)]_2$  in 100 ccm Hexan wurden mit 300 mg  $PPh_3$  in 20 ccm Hexan versetzt. Die ausgefallenen hellgelben Kristalle wurden abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Ausb. 179 mg (95%).

C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Rh (728.5) Ber. C 65.93 H 4.63 P 8.66 Rh 14.41

Gef. C 65.71 H 5.20 P 8.87 Rh 14.67

Mol.-Gew. 720 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): Sehr starke Bande bei 1980 ( $\nu_{CO}$ ) und zwei starke Banden bei 1610 und 1470/cm ( $\nu_{CO-O}$ ).

*Bestimmung der Carboxylato-Gruppe in  $[Rh(CO)_2(O_2C\dot{A}t)]_2$ :* In einem 50-ccm-Autoklaven wurden 20 ccm Hexan und 60 mg  $[Rh(CO)_2(O_2C\dot{A}t)]_2$  eingewogen, der Autoklav mit Stickstoff gespült, mit Synthesegas (80% CO, 20% H<sub>2</sub>) auf 200 at gepreßt und 2 Stdn. auf 75° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 0.8 ccm Äthanol in Gegenwart von wenig Schwefelsäure verestert und dann gaschromatographisch analysiert (20% Apiezon/Celite, 106°, Trägergas Wasserstoff).

*Die IR-Untersuchungen unter Hochdruck* wurden in einer von dem Ungarischen Erdöl- und Erdgas-Forschungsinstitut („MÁFKI“), Veszprém, entwickelten Küvette<sup>6)</sup> bei 100 at und 75° durchgeführt.

<sup>6)</sup> Z. Décsy, K. Bélaŷy-Réthy und B. Heil, II. Konferenz der Ungarischen Chemischen Gesellschaft für Angewandte Physikalische Chemie, Veszprém 2–6, August 1971.