

Carbonsäureester durch Niederdruck-Hydroformylierung von Olefinen in Benzil¹⁾

Kaspar Bott

Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls Aktiengesellschaft,
D-4370 Marl, Kreis Recklinghausen

Eingegangen am 17. September 1974

Die Niederdruck-Hydroformylierung von Olefinen in Benzil (1) mit Rhodiumkatalysatoren liefert neben den Aldehyden 4 die entsprechenden Carbonsäure- α -benzoylbenzylester 8. Charakteristisch für die neue Variante der Oxo-Reaktion sind die starke Unterdrückung der Esterbildung bei hohem Synthesegasdruck und eine gute Katalyse der Doppelbindungswanderung.

Carboxylic Acid Esters Produced by Low-Pressure Hydroformylation of Olefins in Benzil¹⁾

The rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins in benzil at low pressures affords the aldehydes 4 and the corresponding α -benzoylbenzyl carboxylates 8 as the result of a new variant of oxo synthesis. High partial pressures of both hydrogen and carbon monoxide lead to a strong decrease in ester formation. In addition, the rhodium-benzil system is an efficient catalyst for the double bond migration.

Das Studium der Rhodium-katalysierten Oxo-Synthesen hat in den letzten Jahren zu einem interessanten Befund geführt, dem zufolge sich 1-Alkene in hohen Ausbeuten zu unverzweigten Aldehyden umwandeln lassen, wenn geeignete Komplexbildner wie Triphenylphosphin oder Arylphosphite in hoher Konzentration anwesend sind und ein niedriger Synthesegasdruck aufrecht erhalten wird^{2,3)}. Bei dem Versuch, die phosphorhaltige Komponente durch eine Benzilschmelze zu ersetzen, beobachteten wir einen Einbau des α -Diketons in das Syntheseprodukt^{4,5)}.

Diese neue Variante der Hydroformylierung ist dadurch gekennzeichnet, daß sich Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Benzil (1 = L) in bestimmter Reihenfolge an die olefinische Doppelbindung anlagern. Die hierbei resultierenden Carbonsäure- α -benzoylbenzylester 8 können formal als Ergebnis einer *Tschtschenko-Claisen-Reaktion* zwischen dem Aldehyd 4 und Benzil (1) angesehen werden. Als entscheidende Zwischenstufe der Estersynthese muß man eine Acylrhodiumverbindung 3 mit komplex gebundenem 1 postulieren, die entweder mit Wasserstoff zum Aldehyd 4 reagiert oder eine Insertion von Benzil zur Estervorstufe 7 erleidet. Anschließend wird die Rhodium-Kohlenstoffbindung von 7 hydrogenolytisch gespalten.

¹⁾ Die unter l.c.^{4,5)} zitierten Arbeiten gelten als vorläufige Mitteilungen.

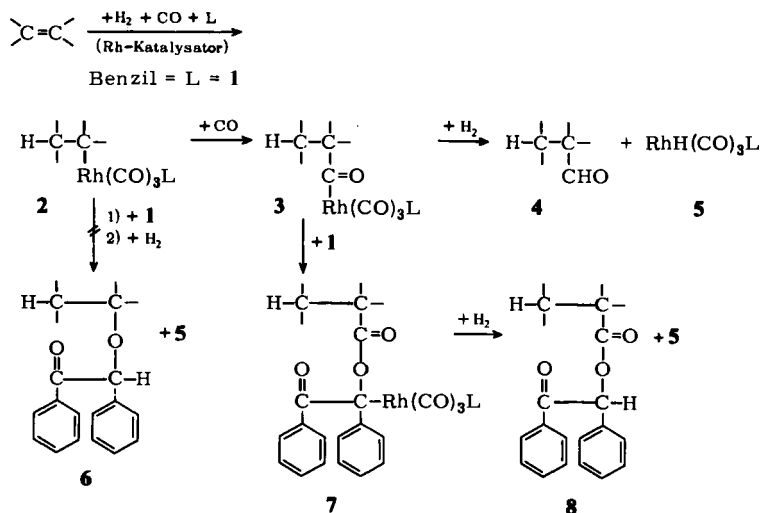
²⁾ C. K. Brown und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1970, 2753.

³⁾ R. L. Pruett und J. A. Smith, J. Org. Chem. 34, 327 (1969).

⁴⁾ Chemische Werke Hüls AG (Erf. K. Bott), D. O. S. 2306405 (1973).

⁵⁾ K. Bott, Angew. Chem. 85, 911 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 851 (1973).

Die Selektivität für die Überführung der Olefine in Aldehyde **4** und Ester **8** ist unter den angegebenen Bedingungen größer als 90%. Eine Reaktion der Alkene mit Benzil (**1**) und Wasserstoff, die die Äther **6** ergeben würde, konnte bisher nicht nachgewiesen werden.



Gemäß den ersten drei Beispielen der Tab. 1 läßt sich das Benzil mit niederen Olefinen in Raten von 80 bis 86% zu den entsprechenden Carbonsäureestern **8** des Benzoinis umsetzen, wenn der über die Reaktionszeit gemittelte Synthesegasdruck keine größeren Werte als 35 Atmosphären annimmt. Die mit 1-Octen und Cyclododecen erzielten Esterausbeuten fallen offensichtlich deshalb so stark ab, weil auch das Ausmaß der Aldehydbildung vergleichsweise klein bleibt. Zusätzlich dürfte sich im letzten Beispiel der etwas erhöhte Synthesegasdruck auswirken.

Tab. 1. Carbonsäure- α -benzoylbenzylester **8** aus Benzil (**1**), Olefinen und Synthesegas (Katalysator: Rh_2O_3 , Reakt.-Temp. 120°C)

Vers.-Nr.	Olefin	Gesamtdruck (at) [Olefin + Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$)]	8 , Ausb. (in %)	4 , Ausb. (in mol)
1 ^{a)}	1-Buten	30–40	86	3.03
2	Isobuten	35–45	80	3.02
3	Cyclohexen	25–30	81	1.30
4	1-Hexen	30–35	65	1.31
5	1-Octen	30–40	38	0.82
6	Cyclododecen	40–60	25	0.56

^{a)} Als Katalysator wurde ausnahmsweise der Komplex $\text{RhH}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{CO}$ benutzt.

Bei diesen und allen folgenden Versuchen wurden die Ausgangsstoffe Olefin und Benzil jeweils in gleichen Gewichtsmengen (250 g) eingesetzt. In dem Verhältnis der Ausbeuten von **8** und **4** liegt somit ein einfaches Maß für die Neigung zur Benzileinschiebung vor.

Aus dem vorgeschlagenen Reaktionsschema geht zunächst hervor, daß mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck im Synthesegas die Erzeugung von **8** zugunsten der Aldehyde **4** zurückgedrängt wird. Weiterhin sollte der in den Ester **8** umgewandelte Anteil von **1** auch mit steigendem Kohlenmonoxidruck abnehmen, weil die Rhodiumkomplexe **2**, **3** und **5** das als Ligand gebundene Benzil (**1**) im Zuge einer Gleichgewichtsreaktion gegen Kohlenmonoxid austauschen können. Beide Erwartungen werden bestätigt, wenn man in dem zum Vergleich ausgewählten Versuch **3** den Wasserstoff- und Kohlenmonoxidpartialdruck unabhängig voneinander erhöht (Tab. 2). Dabei verringert sich der Umsatz des Benzils zu **8** bis auf 18 und 43%, obwohl er mit einer gesteigerten Produktion an Cyclohexancarbaldehyd einhergeht. Es ist bemerkenswert, daß die Änderung des Wasserstoffdrucks den größeren Einfluß auf die Estersynthese ausübt.

Tab. 2. Hydroformylierung von Cyclohexen in Benzil bei verschiedenen CO/H₂-Verhältnissen

Vers.- Nr.	Partialdruck (at)		Cyclohexancarbon- säure- α -benzoyl- benzylester, Ausb. (in %)	Cyclohexancarbal- dehyd, Ausb. (in mol)
	H ₂	CO		
7 ^{a)}	45–60	5–20	18	2.08
8 ^{b)}	5–10	100–105	43	2.12

^{a)} Katalysator: RhH[P(C₆H₅)₃]₃CO.

^{b)} Katalysator: Rh₂O₃.

Überraschend ist die gute Katalyse der „Doppelbindungswanderung“ mit dem System Rhodium-Benzil, die überzeugend in der nahezu gleichen Isomerenverteilung der aus 1-Buten und 2-Buten resultierenden Pentanale zum Ausdruck kommt (Tab. 3). Analog werden aus 1-Hexen und 1-Octen auch verzweigte Aldehyde gebildet, deren Herkunft man aus der Anwesenheit von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen ableiten muß. Die Hydroformylierung des 1-Octens (Versuch 5) lieferte nach 66proz. Umsatz ein Restolefin, in dem der α -Anteil weniger als 4% betrug. In diesem Rahmen verdient die Isomerenzusammensetzung der in einer Konkurrenzreaktion entstandenen Ester **8** ein besonderes Interesse. Wie der Tab. 3 zu entnehmen ist, werden nur aus 1-Buten und 2-Buten etwa gleiche Anteile an unverzweigtem Aldehyd und Ester der linearen Carbonsäure erzeugt. Beim Übergang zu den höheren Olefinen ändert sich der Gehalt der geradkettigen Carbonsäuren in **8** nur unwesentlich, während die Isoaldehyde noch stärker in Erscheinung treten.

Das Ausmaß, in dem Aldehyd und Carbonsäureester aus ein und demselben Acyl-Rhodiumkomplex (z. B. aus **3**) hervorgehen, hängt naturgemäß von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab. Man darf deshalb erwarten, daß die Einführung eines weiteren Komplexliganden in den Rhodium-Katalysator eine durchgreifende Änderung der Verteilung von verzweigten und unverzweigten Oxoprodukten im Gefolge haben kann.

Die bei der Hydroformylierung von Propen und 1-Buten mit phosphinhaltigen Katalysatoren in Benzil gewonnenen Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Danach findet man in der Carbonsäurekomponente von **8** immer eine beträchtliche Erhöhung des linearen Anteils vor, während der bekannte Einfluß des Triphenylphosphins auf die Isomerenzusammensetzung der Aldehyde nur im Versuch 12 signifikant ist.

Tab. 3. Isomerenverteilung der Hydroformylierungsprodukte **4** und **8** aus n-Olefinen und Benzil (Katalysator: Rh₂O₃)

Vers.-Nr.	Olefin	Aldehyd 4	Anteil (%)	Carbonsäure in 8	Anteil (%)
9	Propen	2-Methylpropanal	60	2-Methylpropionsäure	44
		n-Butanal	40	n-Buttersäure	56
10	1-Buten } 2-Buten* }	2-Methylbutanal	61 58*	2-Methylbuttersäure	58 57*
11		n-Pentanal	39 42*	n-Valeriansäure	42 43*
4	1-Hexen	2-Äthylpentanal	17	2-Äthylpentansäure	13
		2-Methylhexanal	48	2-Methylhexansäure	41
		n-Heptanal	35	n-Heptansäure	46
5	1-Octen	2-Propylhexanal	13	2-Propylhexansäure	9
		2-Äthylheptanal	17	2-Äthylheptansäure	12
		2-Methyloctanal	41	2-Methyloctansäure	33
		n-Nonanal	29	n-Nonansäure	46

Tab. 4. Der Einfluß Triphenylphosphin-haltiger Rhodiumkatalysatoren auf die Isomerenzusammensetzung der Hydroformylierungsprodukte von Propen und 1-Buten

Vers.-Nr.	Katalysator	Olefin	n/iso-Verhältnis		Esterausb. (%)
			4	8	
12	RhH[P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ CO	Propen	69: 31	68: 32	41
13	RhH[P(C ₆ H ₅) ₃] ₃ CO	Propen	54: 46	68: 32	57
14	RhH[P(C ₆ H ₅) ₃] ₃ CO	1-Buten	49: 51	73: 27	49

Zum besseren Verständnis dieser Befunde muß man die Möglichkeit berücksichtigen, daß die Phosphin-Liganden während der Hydroformylierung schrittweise durch das Benzil (**1**) vom Metallzentrum verdrängt werden. So entspricht z. B. der Abnahme des „n/iso“-Verhältnisses für den Aldehyd **4** ein Anstieg der Reaktionszeiten von 3 (Vers. 12) auf 6,5 Stunden (Vers. 14).

Die vorliegende Synthese von Carbonsäureestern aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Olefinen und Benzil stellt als Vierkomponenten-Reaktion die Fortsetzung einer Reihe dar, als deren Anfangsglieder man die Hydrierung und Hydroformylierung von Alkenen betrachten muß.

Den Herren Dr. D. Krockenberger, Dr. E. Kunkel und Dr. L. Rohrschneider bin ich für die Ausführung der Analysen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Versuche (Vers.-Nr. mit Tab. 1–4 übereinstimmend) wurden mit jeweils 250 g Olefin und 250 g Benzil in einem 2-Liter-Hubautoklaven (aus Stahl), der zuvor mit Stickstoff gespült war, bei 120°C ausgeführt. Während der Reaktion ergänzte man den Gesamtdruck mit Synthesegas innerhalb der angegebenen Grenzen. Die quantitative Erfassung der Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Destillation des Autoklavenausstrags und gaschromatographische Analyse der einzelnen Fraktionen. Zur chromatographischen Auftrennung der Komponenten Benzil (**1**), Benzoin und Carbonsäureester **8** diente eine 1-m-Säule mit 20% Marlophen 87 auf Embazel; Temp. 200°C; 100–150 ml He/min, 3 at.

1. 1-Buten und Benzil wurden unter Verwendung von 50 ml einer benzolischen Lösung des Katalysators RhH[P(C₆H₅)₃]₂CO (Rhodium-Gehalt = 95 mg) mit Synthesegas (30–40 at Ge-

samtdruck) 22 h umgesetzt. Die Auswertung der bei 40–45°C/120 Torr siedenden Fraktion ergab 260 g 2-Methylbutanal und n-Pentanal. Die beiden höheren Fraktionen (Sdp. 125°C/0.3 Torr bis 140°C/0.1 Torr und 140–153°C/0.1 Torr) enthielten 302 g (Ausb. 86%) 2-Methylbuttersäure- und n-Valeriansäure- α -benzoylbenzylester. Reindestillation der Esterfraktion: Sdp. 150–153°C/0.1 Torr.

$C_{19}H_{20}O_3$ (296.4) Ber. C 77.00 H 6.80 O 16.20 Gef. C 76.86 H 6.82 O 16.14

2. Isobuten und Benzil ließ man in Gegenwart von 80 g Xylol (Katalysator: 0.10 g Rh_2O_3) mit Synthesegas bei 35–45 at Gesamtdruck 48 h reagieren. Die Destillation lieferte 259 g 3-Methylbutanal und 282 g (Ausb. 80%) 3-Methylbuttersäure- α -benzoylbenzylester, Sdp. 150–153°C/0.1 Torr, Schmp. 56–57°C (aus n-Hexan).

$C_{19}H_{20}O_3$ (296.4) Ber. C 77.00 H 6.80 O 16.20 Gef. C 76.85 H 6.81 O 16.24

3. Die Hydroformylierung von Cyclohexen und Benzil mit 0.10 g Rh_2O_3 als Katalysator (Druck: 25–30 at) führte nach 11 stdg. Reaktion zu 145 g Cyclohexancarbaldehyd, Sdp. 56–60°C/17 Torr, und 308 g (Ausb. 81%) Cyclohexancarbonsäure- α -benzoylbenzylester, Sdp. 175–177°C/0.2 Torr, Schmp. 100–101°C (aus Benzin).

$C_{21}H_{22}O_3$ (322.4) Ber. C 78.23 H 6.88 O 14.89 Gef. C 78.24 H 6.79 O 14.86

Man verseifte 7.0 g des Cyclohexancarbonsäureesters in einer Mischung von 60 ml Methanol und 60 ml 0.5 N NaOH (3 h Rückfluß) und filtrierte nach dem Neutralisieren (verd. Schwefelsäure) in der Kälte 4.22 g Benzoin, Schmp. 128–132°C, ab. Aus dem Filtrat wurden durch Ansäuern und Extraktion mit Äther 2.64 g Cyclohexancarbonsäure, Sdp. 128–132°C/18 Torr, gewonnen.

4. Bei der Oxo-Synthese des 1-Hexens in Benzil (Reaktionsdauer: 42 h, Druck: 30–35 at) mit Rh_2O_3 als Katalysator isolierte man 149 g Heptanale (Isomerengehalt gemäß Tab. 3) und 250 g (Ausb. 65%) eines Gemisches isomerer Hexancarbonsäure- α -benzoylbenzylester, Sdp. 163–167°C/0.1 Torr.

$C_{21}H_{24}O_3$ (324.4) Ber. C 77.75 H 7.46 O 14.80 Gef. C 77.32 H 7.52 O 15.12

Zur Bestimmung der Isomerenzusammensetzung wurden 20.0 g Ester mit einer Mischung von 150 ml Methanol und 75 ml 1 N NaOH (3 h Rückfluß) verseift. Nach dem Abdampfen des Methanols i. Vak. filtrierte man das Benzoin (12.5 g) ab und extrahierte aus dem angesäuerten Filtrat 7.45 g Hexancarbonsäure, die für die GC-Analyse mit Diazomethan verestert wurde. — GC: 13% 2-Äthylpentansäure-, 41% 2-Methylhexansäure- und 46% n-Heptansäure-methylester.

5. Die Hydroformylierung des 1-Octens bei 30–40 at Synthesegasdruck (Katalysator: Rh_2O_3) lieferte nach 18 h Reaktionsdauer in der bei 34°C/20 Torr–65°C/0.1 Torr siedenden Fraktion ein Gemisch aus 116 g Nonanal (Isomerenverteilung in Tab. 3) und 85 g Octen. Weiterhin fielen 160.5 g (38%) Octancarbonsäure- α -benzoylbenzylester, Sdp. 175–179°C/0.1 Torr, an.

$C_{23}H_{28}O_3$ (352.5) Ber. C 78.37 H 8.01 O 13.62 Gef. C 78.35 H 8.00 O 13.73

Der Carbonsäureester wurde wie in Versuch 4 verseift und die isolierte Octancarbonsäure nach Umsetzung mit Dimethylformamid-dimethylacetal analysiert. — GC: 9% 2-Propylhexansäure-, 12% 2-Äthylheptansäure-, 33% 2-Methyloctansäure- und 46% n-Nonansäure-methylester.

64 g von dem durch Destillation gereinigten „Restolefin“ ließ man in 70 g Cyclohexan unter Verwendung des Katalysatorsystems Rh_2O_3 (0.10 g)/Triphenylphosphin (3.0 g) mit Synthesegas (270 at) 9 h bei 120°C reagieren, um eine Doppelbindungswanderung im Octen zu vermeiden⁶⁾. Die GC-Analyse des gewonnenen Aldehyds (74.4 g, Ausb. 92%) zeigte für das n-Nonanal einen Gehalt von 2% an, was einem Maximalgehalt von 4% 1-Octen im „Restolefin“ entspricht.

⁶⁾ B. Fell, W. Rupilius und F. Asinger, Tetrahedron Lett. 1968, 3261.

6. Das für die Hydroformylierung von Cyclododecen in Benzil benutzte Olefin enthielt noch 15% Cyclododecan. Nach 7stdg. Reaktion bei 40–60 at Synthesegasdruck ergab die Destillation 109 g Cyclododecancarbaldehyd, Siedebereich 90–100°C/0.2 Torr, und 121 g (25%) *Cyclododecancarbonsäure- α -benzoylbenzylester*, Schmp. 100–101°C (aus Äthanol), als Destillationsrückstand.

$C_{27}H_{34}O_3$ (406.5) Ber. C 79.76 H 8.43 O 11.81 Gef. C 79.61 H 8.65 O 11.87

7. Die Mischung aus Benzil und Cyclohexen wurde mit 0.50 g des Katalysators $RhH[P(C_6H_5)_3]_3CO$ auf 120°C erwärmt. Anschließend drückte man 40 at Wasserstoff und 20 at Synthesegas auf und stellte während der Oxo-Reaktion durch Synthesegaszufuhr einen Gesamtdruck von 50–80 at ein. Man isolierte 234 g Cyclohexancarbaldehyd. Die Fraktion des Siedebereichs 60–180°C/0.1 Torr enthielt aufgrund der GC-Analyse 183 g Benzil, 8 g Benzoin und 70 g (Ausb. 18%) Cyclohexancarbonsäure- α -benzoylbenzylester.

8. Das erhitzte Gemisch aus Benzil und Cyclohexen (Katalysator: 0.10 g Rh_2O_3) wurde durch Aufdrücken von 95 at Kohlenmonoxid und 10–20 at Synthesegas in 19 h hydroformyliert. Es fielen 237 g Aldehyd und 164 g (43%) Ester an.

9. Man setzte Propen und Benzil bei einem Gesamtdruck von 50–100 at mit Synthesegas (Katalysator: Rh_2O_3) um. Dabei resultierten 124 g Aldehyd (GC: 60% 2-Methylpropanal und 40% n-Butanal) und 167 g (50%) Ester, der nach dem Gaschromatogramm aus 44% 2-Methylpropionsäure- und 56% n-Buttersäure- α -benzoylbenzylester bestand. Für die Elementaranalyse wurde eine esterreiche Fraktion, Sdp. 145–148°C/0.2 Torr, ohne wesentliche Änderung der Isomerenverteilung aus Cyclohexan umkristallisiert: Schmp. 51–54°C.

$C_{18}H_{18}O_3$ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.42 O 17.00 Gef. C 76.52 H 6.44 O 16.95

Bei den zwei folgenden Versuchen wurde den Ausgangsstoffen (Benzil und 1-Buten bzw. 2-Buten) jeweils 80 g Xylol hinzugefügt.

10. Das aus 1-Buten anfallende Produkt konnte in 226 g Aldehyd (GC: 61% 2-Methylbutanal und 39% n-Pentanal) und 223 g (Ausb. 64%) Ester (GC: 58% 2-Methylbuttersäure- und 42% n-Valeriansäure- α -benzoylbenzylester) zerlegt werden.

11. Analog lieferte das 2-Buten 98 g Aldehyd (58% 2-Methylbutanal, 42% n-Pentanal) und 187 g (53%) Ester (57% 2-Methylbuttersäure-, 43% n-Valeriansäure- α -benzoylbenzylester).

Für die drei letzten Versuche sollen nur noch experimentelle Angaben gemacht werden, die in der Tab. 4 nicht enthalten sind.

12. Die Hydroformylierung wurde in 3 h bei einem Gesamtdruck von 35–80 at ausgeführt und ergab 310 g Aldehyd. Den Katalysator setzte man als benzolische Lösung (50 ml, Rhodiumgehalt: 95 mg) ein.

13. Die Synthesegasaufnahme erfolgte in 4.5 h bei einem Druck von 35–80 at und führte zu 217 g Aldehyd. Der Katalysator (0.50 g) war in 50 ml Benzol gelöst.

14. Bei einer Reaktionszeit von 6.5 h und einer Katalysatormenge von 1.0 g (in 50 ml Benzol) erhielt man 269 g 2-Methylbutanal und n-Pentanal.

[366/74]