

Photochemische Hydroformylierung mit Cobaltkatalysatoren in Methanol

Manfred J. Mirbach*, Nikolaos Topalsavoglou, Tuyet Nhu Phu,
Marlis F. Mirbach und Alfons Saus

Universität Duisburg – Gesamthochschule –, Fachbereich 6, Angewandte Chemie,
Lotharstr. 63, D-4100 Duisburg

Eingegangen am 30. Juli 1982

Die photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit Cobalt/Phosphan-Komplexen in Methanol führt unter milden Bedingungen (80 °C, 80 bar CO/H₂) mit $\geq 90\%$ Selektivität zu linearen Aldehyden. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur ($E_a = 5-6$ kcal/mol) und dem Synthesegasdruck an. Sie ist nahezu unabhängig von der Art der eingesetzten Cobaltverbindung, z. B. Co(OAc)₂, Co₂(CO)₈ oder Co₂(CO)₆(PBu₃)₂. Bei niedrigem Druck wird 1-Octen bevorzugt hydroesterifiziert. Unter analogen Bedingungen reagiert Isopren zu ungesättigten Oxo-Produkten und linearen Isopren-Dimeren. Mit unmodifiziertem Octacarbonyldicobalt wird die Hydroformylierung von innenständigen Olefinen durch UV-Licht beschleunigt, nicht aber die Reaktion von terminalen Olefinen oder von Dienen. UV-Bestrahlung von Cobaltacetat führt unter Hydroformylierungsbedingungen zu einer raschen Reduktion der Co^{II}-Verbindung; dadurch wird die Induktionsperiode von ≈ 15 h (ohne Bestrahlung) auf ca. 30 min vermindert.

Photochemical Hydroformylation with Cobalt Catalysts in Methanol

The photochemical hydroformylation of 1-octene with cobalt/phosphane complexes in methanol leads under mild conditions (80 °C, 80 bar CO/H₂) with $\geq 90\%$ selectivity to linear aldehydes. The reaction rate increases with temperature ($E_a = 5-6$ kcal/mol) and synthesis gas pressure, and is nearly independent of the cobalt source, e. g. Co(OAc)₂, Co₂(CO)₈, or Co₂(CO)₆(PBu₃)₂. At low pressures hydroesterification is the preferred photoreaction of 1-octene. Isoprene reacts under similar conditions to give unsaturated oxoproducts and linear isoprene dimers. With unmodified octacarbonyldicobalt the hydroformylation of internal olefins is enhanced by UV light, but not the reaction of terminal olefins or dienes. UV irradiation of cobalt acetate under hydroformylation conditions leads to rapid reduction of the Co^{II} species, thus decreasing the induction period from ≈ 15 h (without irradiation) to ≈ 30 min.

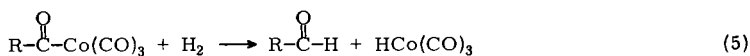
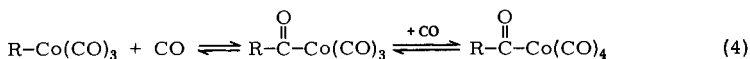
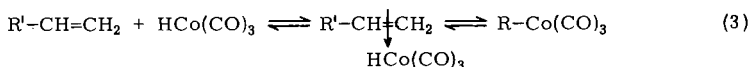
Die von Roelen entdeckte Hydroformylierung¹⁻³⁾ ist eine homogen-katalysierte Reaktion und hat große technische Bedeutung erlangt⁴⁾. Als Katalysatoren werden überwiegend Cobaltcarbonyl, in neuerer Zeit auch Rhodiumverbindungen, verwendet. Phosphan-modifizierte Katalysatoren ergeben im allgemeinen höhere Selektivitäten an geradkettigen Produkten, wichtige Edukte zur Synthese von Weichmachern oder Tensidrohstoffen. In technischen Verfahren wird Cobalt als Metallpulver, Hydroxid oder Salz in die Reaktion eingesetzt, die bei 200–300 bar CO/H₂-Druck und Temperaturen von 140–180 °C durchgeführt wird³⁻⁶⁾.

Durch die Entwicklung neuer UV-Autoklaven⁷⁻⁹⁾ war es uns zum ersten Male möglich, den Einfluß von UV-Licht auf die Hydroformylierungsreaktion zu untersuchen. Erste Ergebnisse¹⁰⁾ zeigten, daß die photochemische Hydroformylierung bei relativ milden Reaktionsbedingungen

und mit ungewöhnlich hohen Selektivitäten durchgeführt werden kann. Das *n*:*iso*-Produktverhältnis bei der photochemischen Hydroformylierung von Propen zum Beispiel ist $\approx 99:1$ ¹⁰.

Durch Einsatz von Hochdruck-IR- und -UV-Spektroskopie war es möglich, die grundlegenden photochemischen Schritte aufzuklären^{11, 12}; wir berichten hier über unsere Ergebnisse zur photokatalytischen Hydroformylierung mit Cobaltkatalysatoren, insbesondere unter präparativen Gesichtspunkten.

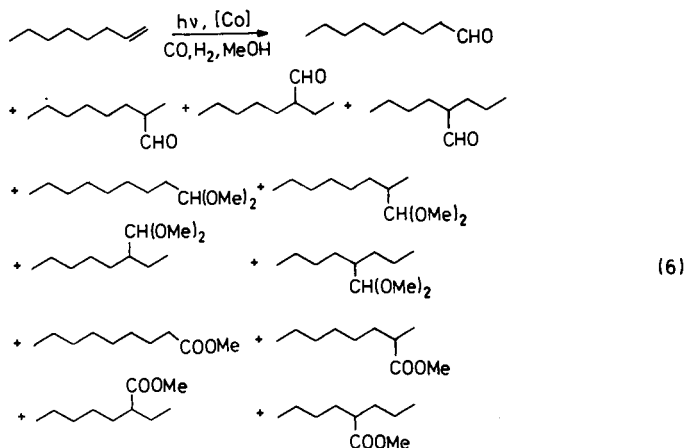
Der von *Heck* und *Breslow*¹³) vorgeschlagene Mechanismus der thermischen Hydroformylierung (Gl. 1–5) gilt im Prinzip auch für die photochemische Reaktion. Lediglich die Bildung der aktiven Katalysatorspezies wird durch UV-Licht beeinflusst¹¹).



Ergebnisse und Diskussion

1. Photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit unmodifizierten Cobaltkatalysatoren

Die photochemische Hydroformylierung von 1-Octen liefert neben dem Hauptprodukt Nonanal auch die entsprechenden verzweigten Aldehyde 2-Methyloctanal, 2-Ethylheptanal und 2-Propylhexanal. Die primär gebildeten Aldehyde können mit dem Lösungsmittel Methanol zu den entsprechenden Dimethylacetalen weiterreagieren. Als Nebenreaktion können als Folge einer Hydroesterifizierung auch Carbonsäure-methylester gebildet werden (Gl. 6).



Tab. 1. Hydroformylierung von 1-Octen mit Cobalacetat (Abkürzungen siehe exp. Teil)
 Reaktionsbedingungen: $T = 85^{\circ}\text{C}$; $p = 80$ bar (kalt); $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$; Autoklav Typ A, Bestrahlung: TQ-718-Hg-Hochdrucklampe, 700 W; Pyrex-Filter
 Einsatzlösung: 500 ml; $2.1 \text{ g} \cong 16.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$; $131 \text{ g} \cong 2.34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 1-Octen; 300 ml Methanol als Lösungsmittel

Phot. h	Reakt.-Zeit Therm. h	Ges. h	C_9 -Acetal n mol-%	Gesamt mol-%	C_9 -Aldehyd n mol-%	Gesamt mol-%	C_9 -Methylester n mol-%	Gesamt mol-%	Umsatz mol-%	% n	$\bar{\alpha}$ min^{-1}	RZA $\text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$
—	4	4	kein Produkt									
—	8	8	kein Produkt									
—	18	18	30.0	43.0	2.3	5.7	4.8	5.7	53.8	68	0.07	0.14
—	20	20	32.4	47.0	2.4	6.3	5.7	6.7	61.2	68	0.07	0.14
—	22	22	37.5	53.9	2.8	7.2	6.4	7.5	74.4	68	0.07	0.14
—	26	26	46.5	68.0	5.2	13.9	9.3	10.9	88.0	66	0.08	0.16
1	—	1	0.09	0.12			0.06	0.06	<10		0.4	0.8
2	—	2	18.9	27.0	0.7	1.9	2.7	3.2	37.1	70	0.4	0.7
3	—	3	30.5	43.6	2.0	5.0	4.7	5.5	52.9	69	0.4	0.8
4	—	4	37.8	54.1	2.9	7.6	6.0	7.0	68.0	68	0.4	0.8
6	—	6	43.4	62.3	4.0	10.6	7.3	8.6	78.5	67	0.3	0.6
8	—	8	47.2	67.9	5.0	13.1	8.1	9.6	84.5	67	0.3	0.5
2	0	2	16.7	23.7	0.5	1.3	2.4	2.7	30.6	71	0.3	0.6
2	1	3	27.1	38.6	1.4	3.6	4.3	4.9	48.8	69	0.4	0.7
2	2	4	34.5	49.5	2.4	6.2	5.8	6.7	63.0	68	0.4	0.7
2	4	6	41.5	60.3	3.8	10.0	7.6	8.9	75.0	67	0.3	0.6
2	6	8	47.9	75.8	1.9	3.9	8.4	9.7	82.8	65	0.3	0.5

Der Einfluß von UV-Licht auf die Hydroformylierung von 1-Octen mit *Cobaltacetat* als Katalysatorvorstufe wurde in drei vergleichbaren Experimenten untersucht. Zunächst wurde ein rein thermischer Versuch bei 85 °C und 80 bar Synthesegasdruck durchgeführt. Dann wurde unter sonst gleichen Bedingungen zusätzlich mit UV-Licht bestrahlt. Im dritten Experiment wurde zunächst 2 h bestrahlt, dann wurde der Versuch rein thermisch, also ohne Bestrahlung, weitergeführt (Tab. 1).

Die photochemische Hydroformylierung beginnt sofort nach Einschalten der UV-Lampe, und nach 8 h ist bereits ein Umsatz von ca. 85% erreicht. Dagegen findet ohne Bestrahlung während der ersten 8 h keine Reaktion statt, und erst nach 26 h ist ein Umsatz von 88% erreicht. Wird die Lösung nur zu Beginn bestrahlt, so läuft die Reaktion auch nach Beendigung der Bestrahlung mit unveränderter Geschwindigkeit weiter. Die photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit Cobaltacetat ist also eine photoinitierte Reaktion¹⁴⁾.

Die Geschwindigkeitskonstanten berechnen sich zu

$$\begin{aligned} k \text{ (photochemisch)} &= 0.32 \pm 0.06 \text{ h}^{-1} \\ k \text{ (photoinduziert)} &= 0.31 \pm 0.06 \text{ h}^{-1} \\ k \text{ (thermisch)} &= 0.17 \pm 0.04 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Der Unterschied zwischen photochemischer und thermischer Arbeitsweise wird noch deutlicher, wenn man die Aktivitäten \bar{a} und die Raumzeitausbeuten RZA gegenüberstellt, die bei 50% Umsatz mit Bestrahlung 6mal höher sind als ohne (Tab. 1).

Verwendet man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ an Stelle von $\text{Co}(\text{OAc})_2$ als Katalysatorvorstufe, so findet man *keine* Beschleunigung der Reaktion durch UV-Licht. Bei hohen Umsätzen liegt die

Tab. 2. Hydroformylierung von 1-Octen mit Octacarbonyldicobalt
Reaktionsbedingungen: $T = 85^\circ\text{C}$; $p = 80$ bar (kalt); $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$; Autoklav Typ A;
Bestrahlung: TQ-718-Hg-Hochdrucklampe, 700 W; Pyrex-Filter
Einsatzlösung: 500 ml; $1.4 \text{ g} \triangleq 8.2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Co}_2(\text{CO})_8$; $131 \text{ g} \triangleq 2.34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
1-Octen; 300 ml Methanol als Lösungsmittel

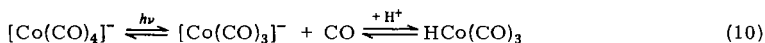
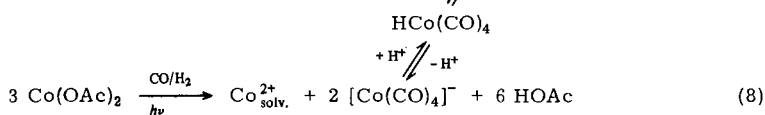
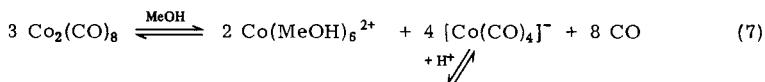
Reakt.-Zeit		C_9 -Acetale		C_9 -Aldehyde		C_9 -Methylester		Umsatz	$\eta_0 \eta$
Phot.	Therm.	n	Ges.	n	Ges.	n	Ges.		
h	h	mol-%	mol-%	mol-%	mol-%	mol-%	mol-%	mol-%	
1		9.3	13.3	0.2	0.5	1.3	1.4	≈ 12	71
2		18.0	25.8	0.5	1.4	2.5	2.9	29.7	70
3		25.1	35.9	0.9	2.5	3.7	4.2	45.0	70
4		30.8	43.8	1.7	4.2	4.6	5.3	51.9	70
5		32.7	46.9	2.2	5.4	5.1	5.9	61.3	69
6		35.4	50.7	2.6	6.5	5.6	6.5	67.3	68
8		39.9	57.2	3.2	8.1	6.4	7.5	75.7	68
	1	9.1	13.1	0.2	0.4	1.4	1.6	≈ 14	70
	2	19.5	28.2	0.7	1.8	3.1	3.5	34.3	69
	3	29.4	42.4	1.6	3.9	4.9	5.5	48.6	69
	4	34.7	50.2	2.3	5.9	6.0	7.0	61.7	68
	5	36.7	53.3	2.8	7.5	6.6	7.6	72.1	67
	6	38.2	55.7	3.2	8.4	7.0	8.1	76.2	67
	8	43.4	63.6	4.2	10.9	8.4	10.1	84.8	66

Die mittlere Katalysatoraktivität beträgt im thermischen und photochemischen Experiment etwa $\bar{a} = 0.3 \text{ min}^{-1}$.

Ausbeute im photochemischen Experiment sogar etwas niedriger als im thermischen (vgl. Tab. 2). Dies spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten wider:

$$\begin{aligned} k \text{ (photochemisch)} &= 0.24 \pm 0.05 \text{ h}^{-1} \\ k \text{ (thermisch)} &= 0.28 \pm 0.06 \text{ h}^{-1} \end{aligned}$$

Die Produktverteilung ist in allen Experimenten sehr ähnlich, unabhängig davon, ob bestrahlt wird oder nicht. Dies zeigt, daß in beiden Fällen der gleiche aktive Katalysator, nämlich $\text{HCo}(\text{CO})_4$, vorliegt. In der thermischen Reaktion kann $\text{HCo}(\text{CO})_4$ entweder direkt aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder aus dem entsprechenden disproportionierten Komplex gebildet werden (Gl. 1 oder 7). Photochemisch ist in erster Linie die Reduktion von Cobaltacetat von Bedeutung (Gl. 8)^{11b)}. Dagegen scheinen die möglichen Reaktionen der anderen lichtabsorbierenden Spezies von untergeordneter Bedeutung zu sein (Gl. 9, 10).



In Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist in Methanol die Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und dessen Reaktion mit dem terminalen Olefin 1-Octen so schnell, daß die photochemische Aktivierung des Anions $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ (Gl. 10) nicht mehr merkbar wird. Von der nach Gl. (9) gebildeten 17-Elektronen-Verbindung¹⁵⁾ ist bekannt, daß sie die Hydroformylierung nicht beschleunigt, sondern eher hemmt^{11a)}. Daher erklärt sich die Tatsache, daß UV-Licht die Hydroformylierung von 1-Octen nur zu Beginn während der Reduktion des Cobaltacetats beeinflusst. Ist erst einmal genug Cobaltcarbonyl gebildet, läuft die Reaktion sehr schnell thermisch weiter.

2. Photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit phosphan-modifizierten Cobaltkatalysatoren

Der Einfluß basischer Phosphane auf die Hydroformylierung ist seit längerer Zeit bekannt und wird auch technisch genutzt^{16,17)}. Phosphan-modifizierte Cobaltkatalysatoren bewirken eine Erhöhung des n/i -Verhältnisses bei den Produktaldehyden, eine Erhöhung der thermischen Stabilität des Katalysators und eine Erniedrigung des erforderlichen Reaktionsdruckes auf 20–100 bar CO/H_2 . Diesen Vorteilen stehen eine Verringerung der Katalysatoraktivität und eine verstärkte Hydrierung des Ausgangsolefins gegenüber.

Der Einfluß von UV-Licht auf die Hydroformylierung mit *Octacarbonyldicobalt* und überschüssigem *Tri-n-butylphosphan* wurde auf zweierlei Weise untersucht. Einmal wurden Versuche mit und ohne Bestrahlung – unter sonst gleichen Bedingungen – durchgeführt (Tab. 3). In einem zweiten Experiment wurden die Bestrahlungen in

Tab. 3. Photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit Octacarbonyldicobalt/Tri-*n*-butylphosphan als Katalysator in Methanol
 Reaktionsbedingungen: $T = 85^\circ\text{C}$; $p = 80$ bar (kalt); $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$; Autoklav Typ A;
 Bestrahlung: TQ-718-Hg-Hochdrucklampe durch Pyrex-Glas, 700 W
 Einsatzlösung: 500 ml; $1.4 \text{ g} \pm 8.2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Co}_2(\text{CO})_8$; $18 \text{ g} \pm 178 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{PBu}_3$; 300 ml
 Methanol als Lösungsmittel, $131 \text{ g} \pm 2.34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 1-Octen

Zeit ^{a)} $h\nu$ h	Ausbeute an Aldehyden ^{b,c)}				Ausbeute		Um- satz mol-%
	1- mol-%	2- mol-%	3- mol-%	4- mol-%	Octan mol-%	2-Octen mol-%	
2	2.1	0.2	0.05	0.02	0.4	0.7	<10
4	5.0	0.6	0.1	0.07	0.7	1.1	<10
6	6.8	0.8	0.2	0.1	1.0	1.3	10.2
8	9.4	1.1	0.2	0.1	1.5	1.5	14.1
10	11.1	1.2	0.3	0.2	1.7	1.7	18.0
12	13.6	1.5	0.4	0.2	2.4	2.3	22.7
14	15.5	1.7	0.4	0.2	2.7	2.6	25.8
24	23.0	2.5	0.6	0.4	3.8	3.6	43.0
26	24.2	2.6	0.6	0.4	4.1	3.8	47.8
28	25.1	2.8	0.6	0.4	4.8	4.4	49.2

^{a)} Keine Reaktion ohne Bestrahlung. – ^{b)} Das Verhältnis lineare/verzweigte Produkte ist $n/i = 87:13$. – ^{c)} Die mittlere Aktivität beträgt $\bar{a} = 0.03 \text{ min}^{-1}$.

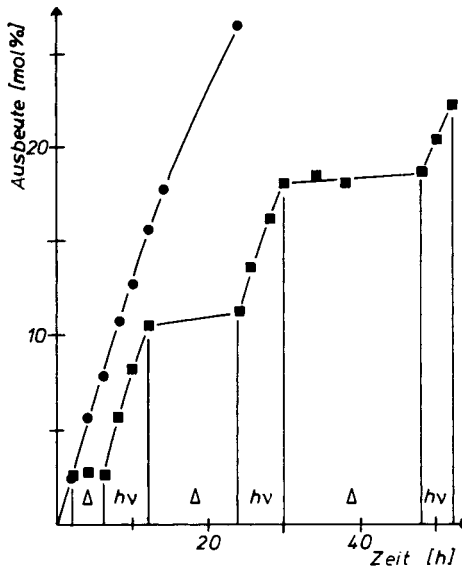


Abb. 1. Einfluß des UV-Lichtes auf die Ausbeute an Gesamt-Aldehyd bei der Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{P}(n\text{-Bu})_3$ in Methanol (Bedingungen siehe Tab. 3)
 ● = photochemisch, ■ = photochemisch und thermisch alternierend

bestimmten Zeitintervallen unterbrochen, so daß Bestrahlungs- und Dunkelphasen abwechselten (Abb. 1). Ohne Bestrahlung wurden im rein thermischen Versuch bei 85°C bis zu einer Reaktionszeit von 44 Stunden keine Hydroformylierungsprodukte erhalten.

ten. Im Gegensatz dazu liefert der photochemische Versuch nach zwei Stunden die ersten Produkte und erreicht nach 26 Stunden bereits einen Umsatz von 48%. Die Ausbeuten an Aldehyden, Octan und 2-Octen nehmen stetig mit der Zeit zu. Es wird keine Acetal-Bildung beobachtet (Tab. 3). In einem Versuch mit abwechselnden Bestrahlungs- und Dunkelphasen werden die Produkte (Aldehyde, Octan und isomere Octene) nur unter Bestrahlung gebildet (Abb. 1). Die Reaktion ist also photokatalysiert¹⁴⁾.

Ein Vergleich der Umsatzzahlen bei Verwendung einer 500- und 700-W-Lampe zeigt, daß die Ausbeuten bei der photochemischen Hydroformylierung von 1-Octen bei Verwendung des phosphan-modifizierten Katalysators proportional der Lichtintensität sind.

Die Quantenausbeute für die Hydroformylierung von 1-Octen mit Octacarbonylcobalt/Tri-*n*-butylphosphan als Katalysator beträgt unter den in Tab. 3 angegebenen Reaktionsbedingungen bei monochromatischer Bestrahlung mit 366-nm-Licht:

$$\Phi [366 \text{ nm}] = 0.02 \pm 0.005 \text{ (bezogen auf Gesamtprodukt)}$$

Mit dem phosphansubstituierten Cobaltkomplex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2$, in Gegenwart von überschüssigem Tri-*n*-butylphosphan, werden analoge Ergebnisse erzielt wie mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{P}(n\text{-Bu})_3$. Auch diese Reaktion ist photokatalysiert, und die photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten und die Produktverteilung sind sehr ähnlich.

Bei der Verwendung von Cobaltacetat/Tri-*n*-butylphosphan als Katalysatorvorstufe findet im rein thermischen Versuch bei 85 °C bis zu einer Reaktionszeit von 44 Stunden keine Hydroformylierung statt. Durch zusätzliche UV-Bestrahlung wird der Katalysator so aktiviert, daß bereits nach 2 Stunden die ersten Hydroformylierungsprodukte gebildet werden. Nach 10 Stunden Reaktionszeit beträgt der Umsatz bereits 18%, nach 26 Stunden 46%. Die Ausbeuten an Aldehyden verlaufen parallel zum Umsatz. Der stärkere Hydridcharakter des Wasserstoffs in $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBu}_3$ verglichen mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ macht sich durch eine verstärkte Hydrierung des 1-Octens zu Octan bemerkbar. Unter den milden Reaktionsbedingungen findet dagegen keine Hydrierung der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen statt. Die mittlere Aktivität des Katalysators (\bar{a}) beträgt etwa $\bar{a} = 0.03 \text{ min}^{-1}$ und bleibt während der Reaktion konstant. Bei einem Umsatz

Tab. 4. Photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit Cobaltacetat/Tri-*n*-butylphosphan als Katalysator in Methanol

Reaktionsbedingungen: $T = 85^\circ\text{C}$; $p = 80 \text{ bar}$ (kalt); $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$; Autoklav Typ A;
 Bestrahlung: TQ-718-Hg-Hochdrucklampe durch Pyrex-Glas, 700 W
 Einsatzlösung: 500 ml; $2.1 \pm 16.8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $18 \text{ g} \pm 178 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ PBu}_3$,
 $131 \text{ g} \pm 2.34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 1-Octen; 300 ml Methanol als Lösungsmittel

Reakt. Zeit h	Ausbeute an Aldehyden				Ausb. Octan mol-%	Ausb. 2-Octen mol-%	Umsatz mol-%	UZ
	1- mol-%	2- mol-%	3- mol-%	4- mol-%				
2	2.2	0.2	0.04	0.03	0.3	0.6	<10	3.5
4	5.1	0.4	0.1	0.06	0.8	1.0	<10	8.1
6	7.7	0.6	0.1	0.09	1.0	1.4	13	12.3
8	10.1	0.8	0.2	0.12	1.4	1.9	14	16.3
10	11.5	0.9	0.2	0.13	1.6	2.0	18	18.1
20	21.9	1.9	0.4	0.30	3.3	4.3	40	35.6
22	22.8	2.5	0.5	0.4	3.9	3.6	42	37.9
26	25.9	2.2	0.5	0.4	5.3	4.6	46	42.0

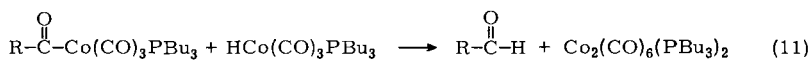
von 46% beträgt das *n/i*-Verhältnis 90:10 (Tab. 4). Mit zunehmender Bestrahlungszeit nimmt auch der Anteil an innenständigen Olefinen zu, wie die Tab. 4 zeigt.

Das Experiment mit abwechselnden Bestrahlungs- und Dunkelphasen zeigt, daß sich Produkte auch hier nur während der Bestrahlung bilden. Wenn man von der Gesamtzeit nur die Bestrahlungszeit berücksichtigt und die Dunkelphasen vernachlässigt, gelangt man zu Ausbeute-Zeit-Kurven, die denen des Versuchs mit kontinuierlicher Bestrahlung sehr ähnlich sind.

Unabhängig von der eingesetzten Cobaltverbindung findet in Gegenwart von Phosphan eine Hydroformylierung nur statt, wenn die Reaktionslösung bestrahlt wird. Bei den niedrigen Temperaturen bildet sich der im Falle des Co/PR₃-Systems aktive Katalysator HCo(CO)₃PR₃ rein thermisch offenbar nicht.

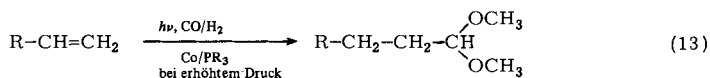
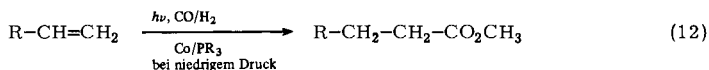
Unter UV-Bestrahlung liefern die drei eingesetzten Katalysatorvorstufen Co₂(CO)₈/PR₃, Co₂(CO)₆(PR₃)₂ und Co(OAc)₂/PR₃ sehr ähnliche Resultate. In allen drei Fällen muß also der gleiche katalytische Zyklus durchlaufen werden. Die hierfür durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen zeigten^{11b)}, daß sich zunächst ein ionischer Komplex [Co(CO)₃(PBu₃)₂]⁺ X⁻ (X = Co(CO)₄ oder OAc) bildet. Das Kation absorbiert Licht und bildet in Gegenwart von Synthesegas den aktiven Katalysator HCo(CO)₃(PBu₃).

Der katalytische Zyklus mit HCo(CO)₃(PBu₃) verläuft analog zu G. (2)–(4). Der Terminationsschritt (Gl. 5) ist aber wahrscheinlich ein anderer, nämlich eine Reaktion des Acylkomplexes mit HCo(CO)₃(PBu₃).



Eine Termination entsprechend Gl. (11) wird dadurch angezeigt, daß die Reaktion nur photochemisch, nicht aber thermisch weiterläuft.

Erhöht man den Synthesegasdruck von 20 auf 90 bar, so steigt die Gesamtausbeute nur wenig, die Produktzusammensetzung dagegen ändert sich völlig. Bei niedrigem Druck dominieren die Carbonsäureester als Produkt der Hydroesterifizierungsreaktion. Bei höherem Druck sinkt ihre Ausbeute jedoch zu Gunsten der Hydroformylierungsprodukte (Aldehyde und Acetale) ab (Gl. 12 und 13).



Bei ca. 45 bar sind die Ausbeuten der Hydroformylierungs- und Hydroesterifizierungsprodukte etwa gleich (Tab. 5). Diese Abhängigkeit der Produktverteilung erklärt sich durch die Reaktion des im katalytischen Zyklus gebildeten Acylkomplexes. Bei niedrigem H₂-Druck ist die Konzentration an HCo(CO)₃PR₃ niedrig, so daß Reaktion (12) überwiegt. Bei hohem H₂-Partialdruck gewinnt Reaktion (13) an Bedeutung.

Die Temperaturabhängigkeit der photochemischen Hydroformylierung von 1-Octen mit Co(OAc)₂/PR₃ als Katalysator und Methanol als Lösungsmittel wurde im Bereich

Tab. 5. Einfluß des Synthesegasdruckes auf die photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{PBu}_3$ -Katalysator in Methanol
 Reaktionsbedingungen: $T = 80^\circ\text{C}$; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$; $t = 2$ h; Autoklav Typ C; 1000-W-Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia), Pyrex-Filter.
 Einsatzlösung: 1 ml; 5,4 mmol/l $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 26,7 mmol/l PBu_3 ; 0,85 mol/l 1-Octen

Reakt- bed. h/v	p bar	Gesamtausb. an						Gesamtausb. an Oxoprod. mol-%	
		Ausb. an Aldehyden und Acetalen		Aldehyden und Acetalen		Ausb. an C_9 -Methylestern			Gesamtausb. an Estern mol-%
		1- mol-%	2- mol-%	3- mol-%	4- mol-%	1- mol-%	2- mol-%	3- mol-%	
-	90	0	0	0	0	0	0	0	0
+	20	0,44	0,38	0,09	0,07	1,0	5,6	1,5	8,4
+	45	3,5	2,5	0,6	0,4	7,0	4,7	1,1	6,1
+	70	7,8	3,3	0,7	0,3	12,0	3,1	0,7	4,0
+	90	8,0	3,2	0,6	0,4	12,2	2,1	0,4	2,7

Tab. 6. Einfluß der Temperatur auf die photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{PR}_3$ als Katalysator in Methanol
 Reaktionsbedingungen: $p_{\text{CO}/\text{H}_2} = 180$ bar; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$; $t = 15,75$ h; Autoklav Typ B; 1000-W-Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia),
 Pyrex-Filter. Einsatzlösung: 60 ml; 6,8 mmol/l $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 68 mmol/l PBu_3 ; 21 mol/l Methanol; 1 mol/l 1-Octen

Temp. $^\circ\text{C}$	Ausb. an Aldehyden				Ausb. an Acetalen				Gesamtausb. an Aldehyden und Acetalen mol-%	% n
	1- mol-%	2- mol-%	3- mol-%	4- mol-%	1- mol-%	2- mol-%	3- mol-%	4- mol-%		
55	1,2	0,4	0,1	0,02	-	-	-	-	1,7	71
80	2,3	0,7	0,1	0,04	a)	a)	a)	a)	3,1	74
95	2,8	0,9	0,4	0,13	2,1	0,4	0,2	0,1	7,0	70
145	2,3	1,0	0,5	0,31	4,9	2,0	0,6	0,5	12,1	60

a) Spuren.

von 55 – 145 °C untersucht. Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß zu. In rein thermischen Experimenten wurde selbst bei 145 °C unter den angegebenen Reaktionsbedingungen kein Hydroformylierungsprodukt gebildet. Es ist weiter bemerkenswert, daß bei höherer Temperatur der primär gebildete Aldehyd bevorzugt zum Acetal weiterreagiert und daß die innenständigen Olefine, die durch Isomerisierung des Ausgangsolefins entstanden sind, ebenfalls verstärkt hydroformyliert werden (vgl. Tab. 6).

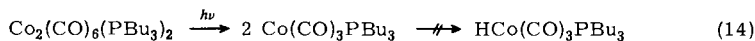
Mit den Daten der Tab. 6 läßt sich eine Aktivierungsenergie für die photochemische Hydroformylierung von 1-Octen mit Co/PR₃-Katalysatoren von $E_a = 5 - 6$ kcal/mol errechnen.

Dieser niedrige Wert läßt zwei Schlüsse zu:

I. Wenn der aktive Katalysator $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ einmal photochemisch gebildet ist, verläuft der anschließend thermische katalytische Zyklus sehr leicht mit geringem Energiebedarf.

II. Neben der photochemisch aktivierten Reaktion kann keine thermische ablaufen, da die Aktivierungsenergie für die thermische Hydroformylierung sehr viel höher ist ($E_a > 30$ kcal/mol¹⁸⁾).

Trotz der niedrigen Aktivierungsenergie ist die Quantenausbeute bei 80 °C und 80 bar CO/H₂ mit $\Phi = 0.02$ relativ niedrig. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß unter den Reaktionsbedingungen ein Teil des Cobalts als $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ vorliegt, das zwar einen Teil des Lichtes absorbiert (Gl. 14), aber nicht zur katalytischen Reaktion beiträgt^{11a)}.



3. Photochemische Hydroformylierung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung

Wie zuvor gezeigt, ist die Hydroformylierung von 1-Octen mit Cobaltacetat in Abwesenheit von Phosphan photoinitiert. Das heißt, UV-Strahlung ist nur zu Beginn der Reaktion notwendig, bis der thermisch aktive Katalysator gebildet ist. Olefine mit innenständiger Doppelbindung verhalten sich dagegen völlig anders. Im Falle von *Cyclohexen*, zum Beispiel, bewirkt UV-Licht nicht nur eine Verkürzung der Induktionszeit – im Sinne einer Photoinitiation –, sondern beschleunigt die Hydroformylierung während der gesamten Reaktionsdauer. Hier liegt also im Falle des phosphanmodifizierten Katalysators eine photokatalysierte Reaktion vor (Abb. 2 und 3).

Ein Experiment mit abwechselnden Bestrahlungs- und Dunkelphasen zeigt, daß die Reaktion während der Photolyse deutlich schneller ist. Während der Dunkelphasen läuft die Reaktion auch thermisch weiter, allerdings langsamer. Unter photochemischen Bedingungen beträgt die Aktivität des Katalysators etwa 0.1 min^{-1} und ist damit um einen Faktor 10 größer als unter thermischen. Ein Umsatz von 30% entspricht einer Umsatzzahl von 150 mol Produkt/mol Katalysator, die aber weiter nahezu linear mit der Reaktionsdauer ansteigt.

Die Gesamtausbeute an Oxoprodukten bei der photochemischen Hydroformylierung von Cyclohexen in Methanol steigt nahezu mit dem Quadrat des Synthesegasdruckes an (Tab. 7). Als Hauptprodukt entsteht Cyclohexancarbaldehyd-dimethylacetal (2), das durch Acetalisierung des Primärprodukts Cyclohexancarbaldehyd (1) gebildet wird.

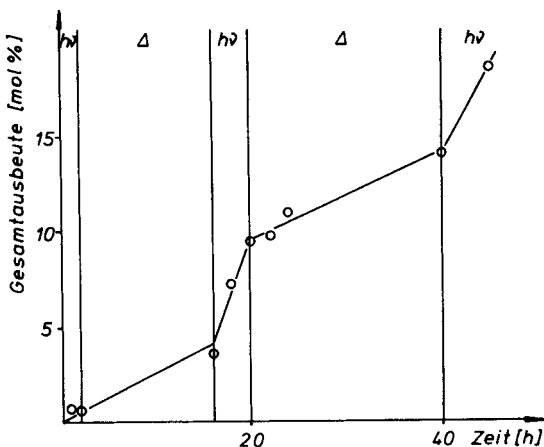


Abb. 2. Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Hydroformylierung von Cyclohexen mit Cobaltacetat in Methanol

Reaktionsbedingungen: $T = 85^{\circ}\text{C}$; $p = 80$ bar; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$; TQ-718-Hg-Hochdrucklampe (Hanau); Pyrex-Filter, Autoklav Typ A. Einsatzlösung: 510 ml; 18 mmol/l $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 1.9 mol/l Cyclohexen; 19.5 mol/l Methanol

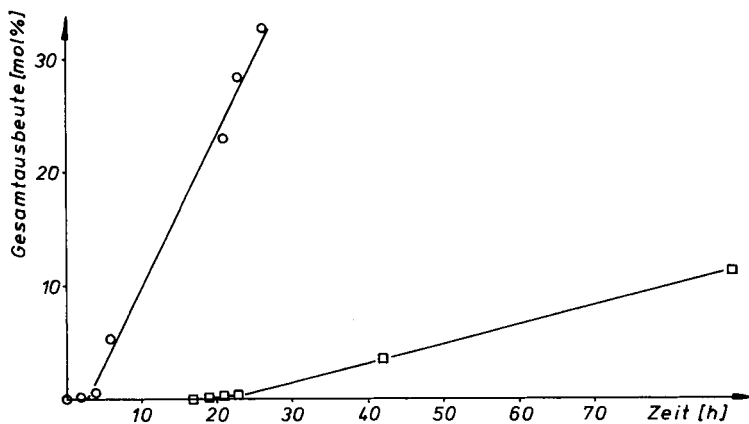


Abb. 3. Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Hydroformylierung von Cyclohexen mit Cobaltacetat in Methanol

Reaktionsbedingungen: $T = 75^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{CO}/\text{H}_2} = 75$ bar; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$; Autoklav Typ A, TQ-718-Hg-Hochdrucklampe (Hanau), Pyrex-Filter. Einsatzlösung: 700 ml; 5.7 mmol/l $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2.8 mol/l Cyclohexen; 17.7 mol/l Methanol; 80 mmol/l *n*-Decan
 ○ = photochemisch, □ = thermisch

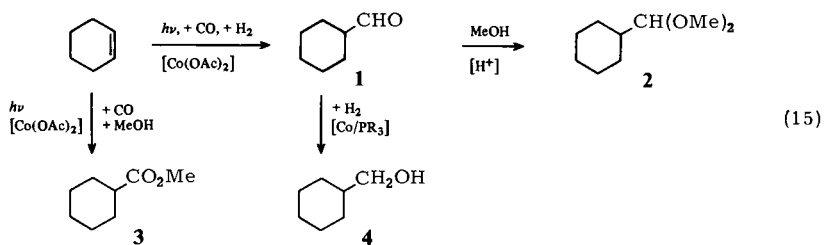
Daneben entstehen kleine Mengen Cyclohexanmethanol (4) durch Reduktion von 1 und Cyclohexancarbonsäure-methylester (3) durch Hydroesterifizierung von Cyclohexen, siehe Gl. (15).

Tab. 7. Photochemische Hydroformylierung von Cyclohexen mit unmodifiziertem Cobaltkatalysator

Reaktionsbedingungen: Dauer 4.75 h; CO/H₂ = 1; Autoklav Typ C;
1000-W-Hg-Xe-Hochdrucklampe; Pyrex-Filter
Einsatzlösung: 1 ml; 7.3 mmol/l Co(OAc)₂ · 4 H₂O; 0.9 mol/l Cyclohexen;
Methanol als Lösungsmittel

<i>p</i> bar	<i>T</i> °C	Aldehyd + Acetal mol-%	Alkohol mol-%	Ester mol-%	Gesamtausb. mol-%
10	70	a)	a)	a)	a)
30	70	0.15	a)	0.05	0.2
50	70	0.8	0.01	0.2	1.0
75	70	2.3	0.03	0.7	3.0
75	50	0.2	—	0.07	0.3
75	30	0.02	—	0.01	0.03

a) Spuren.



Die Ausbeute an Oxoprodukten steigt mit der Temperatur an. Die Produktverteilung bleibt aber annähernd konstant. Aus den Daten der Tab. 7 läßt sich eine Aktivierungsenergie für die photochemische Hydroformylierung von Cyclohexen von $E_a = 24 \pm 4$ kcal/mol (≈ 100 kJ/mol) berechnen. Die Aussagekraft dieses Wertes ist jedoch begrenzt, da er sich zusammensetzt aus der Aktivierungsenergie für die photochemische Reaktion (die wahrscheinlich relativ klein ist) und für die parallel ablaufende thermische Reaktion, deren Aktivierungsenergie bei ≥ 30 kcal/mol liegen dürfte¹⁸⁾.

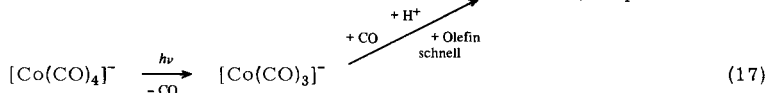
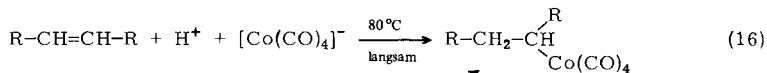
Tab. 8. Photochemische Hydroformylierung von 1- und 4-Octen mit Co₂(CO)₈ in Methanol als Lösungsmittel

Reaktionsbedingungen: *T* = 80 °C; *p*_{CO/H₂} = 80 bar; CO: H₂ = 1:1; *t* = 2 h; Autoklav Typ C;
1000-W-Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia); Pyrex-Filter
Einsatzlösung: 1 ml; 0.22 mol/l 4-Octen bzw. 0.70 mol/l 1-Octen; 5 mmol/l Co₂(CO)₈; 24 mol/l Methanol

Olefin	<i>hν</i>	Ausbeute an C ₉ -Acetalen mol-%				Ausbeute an C ₉ -Estern mol-%			
		1-	2-	3-	4-	1-	2-	3-	4-
4-Octen	+	3.1	2.8	2.9	5.7	0.8	0.3	0.4	1.0
4-Octen	—	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Octen	+	9.9	4.4	1.0	0.5	2.0	0.5	0	0
1-Octen	—	9.7	4.5	1.1	0.4	2.3	0.7	0.1	0.2

Das prinzipiell unterschiedliche Verhalten von Olefinen mit innenständiger bzw. endständiger Doppelbindung wird auch im Vergleich der Reaktionen von 1- und 4-Octen deutlich. Diese beiden Olefine wurden unter analogen Bedingungen hydroformyliert. Als Katalysator wurde Octacarbonyldicobalt verwendet, um zu vermeiden, daß die photochemische Reduktion des Cobaltacetats den Bestrahlungseffekt auf die Hydroformylierung überdeckt. Aus Tab. 8 wird ersichtlich, daß 1-Octen in der Tat photochemisch und thermisch etwa gleich schnell reagiert, wie es nach den Ergebnissen aus Tab. 2 zu erwarten war. 4-Octen reagiert dagegen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen thermisch kaum. Photochemisch bilden sich bevorzugt die verzweigten Oxo-Produkte. Zusätzlich läuft in geringem Maße die Isomerisierung zu den anderen Octen-Isomeren ab, die ebenfalls hydroformyliert werden. Die Erwartung, daß innenständige Olefine photochemisch beschleunigt hydroformyliert werden, endständige Olefine dagegen photochemisch und thermisch gleich schnell reagieren, wird also voll bestätigt. Darüber hinaus ist es bemerkenswert, daß ein recht hoher Anteil der direkten Hydroformylierungsprodukte des 4-Octens gebildet wird. Unter thermischen Hydroformylierungsbedingungen verläuft normalerweise die Isomerisierung so schnell, daß man bevorzugt die Produkte des schneller reagierenden 1-Octens findet^{2,4)}. Die photochemische Arbeitsweise erlaubt also, ausgehend von innenständigen Olefinen, innenständige Aldehyde mit relativ hoher Selektivität herzustellen.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von innenständigen und endständigen Doppelbindungen wird dadurch erklärt, daß innenständige Doppelbindungen nur relativ langsam mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ reagieren¹⁹⁾:



Deshalb kommt hier die photochemische Aktivierung des $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Anions stärker zum Tragen als bei terminalen Olefinen^{11b)}.

4. Photochemische Hydroformylierung von Dienen mit unmodifizierten Cobaltkatalysatoren

1,3-Butadien enthält ausschließlich endständige Doppelbindungen, die sehr reaktiv sind. Es ist deshalb nicht überraschend, daß ähnlich wie im Falle des 1-Octens die photochemische und thermische Reaktion etwa gleich schnell verlaufen, wenn $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Ausgangskatalysator eingesetzt wird.

Eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydroformylierung von Butadien wird allerdings nur bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel beobachtet. In Methylcyclohexan tritt unter sonst gleichen Bedingungen keine Reaktion ein. Dieser drastische Lösungsmittelleffekt ist ähnlich dem bei Hydroformylierung von 1-Octen beobachteten¹¹⁾.

Am Beispiel von 1,5- und 2,4-Hexadien wurde untersucht, wie sich die Konjugation der Doppelbindungen auf die photochemische Hydroformylierung von Dienen auswirkt (Tab. 9). Mit *Cobaltcarbonylkatalysator* und *1,5-Hexadien* verläuft die rein ther-

Auch beim Einsatz des konjugierten *2,4-Hexadiens* mit *Cobaltcarbonyl* findet thermisch keine Reaktion statt, während photochemisch nach 15 h der größte Teil des Diens nur zu Monohydroformylierungsprodukten umgesetzt wird. Die innenständige Doppelbindung ist offenbar weniger reaktiv als die endständige in *1,5-Hexadien*. Dies wird durch einen Versuch mit kürzerer Reaktionszeit bestätigt. Nach 5 h ist ein großer Teil des eingesetzten Diens isomerisiert, jedoch nur ein relativ kleiner Teil hydroformyliert.

Beim Einsatz von *Cobaltacetat* als Katalysator werden nach 15 h nur geringe Mengen an Hydroformylierungsprodukten gebildet. Auch hier wird jedoch ein Teil des eingesetzten Diens isomerisiert. Es scheint aber so zu sein, daß das *2,4-Hexadien* zunächst zu *1,3-Hexadien* isomerisiert und dann die endständige Doppelbindung reagiert (Tab. 9).

5. Photochemische Hydroformylierung von Isopren mit Cobaltacetat/Tri-*n*-butylphosphan

Die Hydroformylierung von konjugierten Dienen mit Co/PR₃-Katalysatoren führt rein thermisch zu gesättigten Aldehyden, da zunächst die eine Doppelbindung hydriert wird, während die zweite hydroformyliert wird. Allerdings sind hierfür relativ hohe Temperaturen notwendig, da sonst der primär gebildete Cobalt-Dien-Komplex zu stabil ist, um weiterzureagieren³⁾. Ohne Bestrahlung werden bei 80°C und 80 bar CO/H₂ keine Produkte gebildet.

Photochemisch reagiert Isopren unter diesen Bedingungen jedoch zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten, die sich in drei Klassen einteilen lassen: Zum einen werden hydroformylierte und hydroesterifizierte ungesättigte Oxo-Produkte gefunden. In den

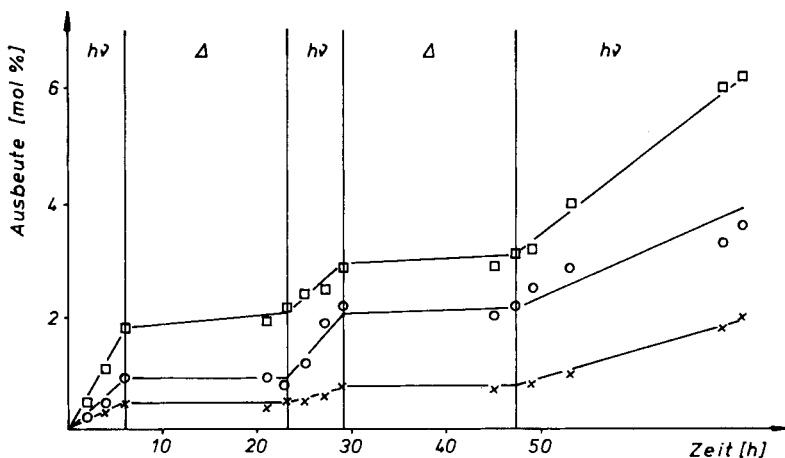
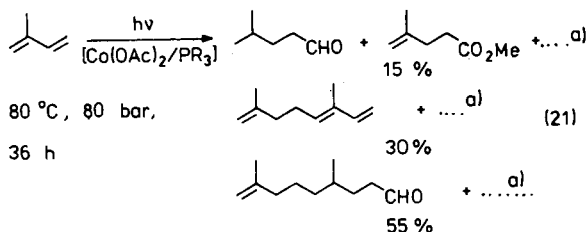


Abb. 4. Photochemische Hydroformylierung von Isopren mit phosphanmodifiziertem Cobaltacetatkatalysator

Reaktionsbedingungen: $p_{\text{CO}/\text{H}_2} = 80$ bar; $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$; $T = 80^\circ\text{C}$; Autoklav Typ A; TQ-718-Hg-Hochdrucklampe (Hanau); Pyrex-Filter. Einsatzlösung: 610 ml; 1.6 mol/l Isopren; 6.5 mmol/l $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 28.2 mmol/l $\text{P}(n\text{-Bu})_3$; 85 mmol/l *n*-Decan; 24.5 mol/l Methanol

- = ungesättigte lineare Isopren-Dimere
- × = ungesättigte monomere Oxo-Produkte
- = Oxo-Produkte von Isopren-Dimeren

komplexen Reaktionsgemischen konnten jedoch Dialdehyde nicht eindeutig nachgewiesen werden. Das Reaktionsgemisch enthält außerdem noch Diels-Alder-Dimere des Isoprens, die jedoch von Anfang an im eingesetzten Isopren vorhanden sind. Drittens werden lineare Dimere gebildet, die auch hydroformyliert werden. Abb. 4 zeigt eindeutig, daß sowohl die Oxo-Produkte als auch die linearen Isomeren des Isoprens in einer photokatalytischen Reaktion gebildet werden. Ihre Ausbeute bleibt während der Dunkelphasen konstant und nimmt nur zu, wenn das Reaktionsgemisch bestrahlt wird.



a) andere Isomere

Die lineare Dimerisierung von Isopren mit Cobaltcarbonylkatalysatoren ist ungewöhnlich und zeigt an, daß in der Photokatalyse auch völlig andere Reaktionswege als in der thermischen Katalyse eingeschlagen werden können. Der Mechanismus der Reaktion wird gegenwärtig untersucht.

Die Autoren danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Abkürzungen

\bar{a} = mittlere Katalysatoraktivität = mol Hydroformylierungsprodukt (Aldehyde + Acetale + Ester) pro mol eingesetztes Cobalt pro min

C₉-Acetale = Nonanal-dimethylacetal, 2-Methyloctanal-dimethylacetal, 2-Ethylheptanal-dimethylacetal, 2-Propylhexanal-dimethylacetal

C₉-Aldehyde = Nonanal, 2-Methyloctanal, 2-Ethylheptanal, 2-Propylhexanal

C₉-Methylester = 1-, 2-, 3-, 4-Octancarbonsäure-methylester

n/i = Verhältnis von geradkettigen zu verzweigten Produkten

RZA = mittlere Raumzeitausbeute = \bar{a} pro Liter

UZ = Umsatzzahl = mol Hydroformylierungsprodukt pro mol eingesetztes Cobalt

Photochemische Versuche

Mit Autoklav Typ A: Dieser Autoklav wurde bereits beschrieben^{11a)}. Die Reaktionslösung bestehend aus Olefin, Katalysator, Lösungsmittel und innerem Standard für GC-Analyse (Volumen 500 ml) wurde in den Autoklaven gegeben. Nach Verschließen wurde zweimal mit je 20 bar CO/H₂ gespült und dann mit dem Gas auf den Reaktionsdruck gebracht. Die Heizung des Autoklaven erfolgte über einen externen Thermostaten. Die gewünschte Reaktionstemperatur wurde nach ca. 30 min erreicht. Danach wurde die UV-Lampe (600 oder 700 W, TQ-718 Quarzlampen GmbH Hanau) eingeschaltet. Während der Reaktion konnten über ein Tauchrohr Proben entnommen und über ein Thermoelement die Reaktionstemperatur laufend kontrolliert werden. Bei alternierenden Bestrahlungs- und Dunkelphasen treten durch die zusätzliche thermische Energie

der Lampe Temperaturschwankungen auf, die durch Nachregulierungen des Thermostaten ausgeglichen wurden, so daß die Temperaturabweichung nicht mehr als 2°C betrug. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und die Reaktionslösung gaschromatographisch analysiert.

Mit Autoklav Typ B: Dieser Autoklav ist besonders für hohe Drücke und Temperaturen konzipiert ($T \leq 200^{\circ}\text{C}$, $p \leq 300$ bar)²⁰. Die Bestrahlung erfolgte senkrecht von oben durch ein Quarzfenster im Autoklavendeckel mit einer 1000-W-Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe der Firma Hanovia. Gerührt wurde mit einem Magnet-Rührer von unten. Die Heizung erfolgte über eine Heizmanschette. Über ein Tauchrohr konnten während des Versuches Proben entnommen werden. Zur Durchführung des Versuches wurde die Lösung (60 ml) in den Autoklaven gefüllt und dieser zweimal mit Synthesegas gespült. Anschließend wurde bis zum gewünschten Druck CO/H_2 aufgepreßt. Die Reaktionstemperatur wurde nach 10 min erreicht, danach wurde die UV-Lampe eingeschaltet. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und die Lösung analysiert.

Mit Autoklav Typ C: Dieser Autoklav ist eine modifizierte UV-Druckküvette aus V4A-Stahl mit einem Quarzfenster¹¹). Die Reaktionslösung befand sich in einem Glaseinsatz. Gerührt wurde mit einem Teflon-ummantelten Magnetkern und bestrahlt mit einer 1000-W-Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe der Firma Hanovia senkrecht von oben. 1 ml einer Stammlösung wurde in den Glaseinsatz gegeben, der von unten in den Autoklaven eingesetzt wurde. Nach zweimaligem Spülen mit je 20 bar Synthesegas wurde mit CO/H_2 auf den gewünschten Druck gebracht und mit Hilfe eines externen Thermostaten über einen Heizmantel thermostatisiert. Danach wurde die UV-Lampe eingeschaltet. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Autoklav abgekühlt, vorsichtig geöffnet und die Reaktionslösung zur Analyse entnommen.

Analytik

Gaschromatographische Bestimmung der Hydroformylierungsprodukte: Die bei der Hydroformylierung anfallenden Produkte wurden quantitativ bestimmt gegen Decan und Undecan als innere Standards, die vor der Reaktion den Einsatzlösungen zugegeben wurden. Die Zuordnung der Produktpeaks erfolgte mit Testsubstanzen, die aus früheren Arbeiten zur Verfügung standen. Gerät: Carlo Erba Strumentazione CE 2150, Detektor FID, Säule $100\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ -Glaskapillare Ucon LB 550 x, Schreiber Leeds & Northrup Speedomax Recorder, Integrator Autolab System I Computing Integrator.

Betriebsbedingungen zur Analyse der Hydroformylierungsprodukte von 1- und 4-Octen sowie Cyclohexen: Säulentemperatur: 10 min isotherm bei 60°C , Aufheizrate $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 120°C , Verdampfer Temperatur 300°C , Trägergasvordruck $2\text{ kp}/\text{cm}^2\text{ N}_2$, Detektor $0.8\text{ kp}/\text{cm}^2\text{ H}_2$, $1.3\text{ kp}/\text{cm}^2$ Luft, Einspritzmenge 0.4 ml.

Versuche mit Isopren: Säulentemperatur: 10 min isotherm bei 60°C , Aufheizrate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 150°C , Trägergasdruck $2.6\text{ kp}/\text{cm}^2\text{ N}_2$, sonst wie bei Octen.

Versuche mit 1,5- und 2,4-Hexadien: Säulentemperatur: 10 min isotherm bei 40°C , Aufheizrate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 150°C , Verdampfer Temperatur 200°C , sonst wie bei Octen.

Versuche mit Butadien: Säulentemperatur: 15 min isotherm bei 60°C , Aufheizrate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 150°C , Verdampfer Temperatur 250°C , sonst wie bei Octen.

Der Umsatz wurde gaschromatographisch aus der Abnahme des Einsatzolefins bestimmt zwecks Überprüfung der Massenbilanz. Die Olefinbestimmung ist wegen der hohen Konzentration ungenauer (Fehler $\pm 10\%$) als die Produktbestimmung ($\pm 5\%$), woraus Abweichungen zwischen Gesamtproduktbildung und Umsatz entstehen.

GC-MS-spektroskopische Analyse: Die Produkte der Hydroformylierungsreaktion von Isopren wurden mit einem GC-MS-Spektrometer MAT 112 S der Firma Varian analysiert. Betriebsbedingungen: Ionenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 180 °C, Ionenstrom 0.7 mA, Quelldruck 10^{-5} Torr.

Bestimmung der Quantenausbeuten: Die Quantenausbeuten der Hydroformylierung wurden durch monochromatische Bestrahlung der Reaktionslösung bei 366 nm in Autoklav C bestimmt. Das monochromatische Licht wurde durch eine 1000-W-Hg-Xe-Lampe (Hanovia) mit Lampengehäuse und Gittermonochromator der Firma Schoeffel Instruments erzeugt. Die Lichtintensität wurde mit Hilfe des Eisenoxalat-Actinometers nach Parker^{21,22} bestimmt.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k : Der Einfluß der Reaktionszeit auf die Cobaltkatalysierte Hydroformylierung wird durch die von Natta²³ formulierte Gleichung (22) beschrieben:

$$r = \frac{dc_{\text{Ald}}}{dt} = - \frac{dc_{\text{ol}}}{dt} = k \cdot c_{\text{ol}} \cdot c_{\text{Co}} \cdot p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}} \quad (22)$$

Wenn c_{Co} und $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}}$ während der Reaktion konstant bleiben, gelangt man durch Integration der Gleichung (22) für $t_n = 0$ bis $t_n = t$ zu Gleichung (23).

$$\lg \frac{c_{\text{ol}}^t}{c_{\text{ol}}^0} = - \frac{k}{2.3} t + 2 \quad (23)$$

Mit c_{ol}^t = Olefin-Konzentration in der Zeit t

c_{ol}^0 = Olefin-Konzentration in der Zeit 0

Trägt man den $\lg \frac{c_{\text{ol}}^t}{c_{\text{ol}}^0}$ gegen die Reaktionszeit auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $k/2.3$, die zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten führt. Die so bestimmten k -Werte wurden zur Ermittlung der Arrheniusschen Aktivierungsenergien genommen.

Experimente mit Butadien wurden im Autoklaven Typ A durchgeführt. Dazu wurde Butadien aus einer Vorratsbombe in einer auf -70 °C gekühlten Bürette verflüssigt und über einen gekühlten Drucktropftrichter in den Autoklaven eingespeist²⁴.

Ausgangsverbindungen: 1-Octen, *trans*-4-Octen, Isopren, 2,4- und 1,5-Hexadien und Butadien sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung in die Versuche eingesetzt (Reinheit ca. 98%). Das Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) war eine Spende der Firma BASF (Ludwigshafen).

Katalysatoren

Octacarbonyldicobalt wurde nach Szabo et al.²⁵ aus Cobaltacetat-tetrahydrat und CO/H_2 hergestellt: 210 g (1.13 mol) Cobaltacetat-tetrahydrat wurden mit 330 g (3.25 mol) Acetanhydrid in einen 1-Liter-Stahlautoklaven gefüllt und mit einem aus 80% CO und 20% H_2 bestehenden Gasgemisch bei 160–180 °C und 250–300 bar Gesamtdruck umgesetzt. Zur Initiierung wurden 1–2 g Octacarbonyldicobalt zugegeben. Das verbrauchte Gas wurde durch wiederholtes Nachpressen von CO ersetzt. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt und entspannt. Das orangefarbene unreine Produkt wurde unter Argon abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und unter Argon aus Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 105 g (77%). – IR (*n*-Heptan): 2068, 2041, 2024 (endständige CO -Schwingungen); 1866, 1857 cm^{-1} (verbrückte CO -Schwingungen).

Cobaltacetat-tetrahydrat (Firma Merck, Darmstadt) wurde ohne weitere Reinigung in die Versuche eingesetzt.

Hexacarbonylbis(tributylphosphan)dnicobalt, $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(n\text{-Bu})_3]_2$, wurde nach Manning²⁶ hergestellt: 10 ml Tri-*n*-butylphosphan (EGA-Chemie) wurden unter Argon zu einer Lösung von 1.0 g Octacarbonyldicobalt in 50 ml trockenem Benzol gegeben. Die Lösung wurde so lange erhitzt, bis das gesamte Cobalt in Form von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$ vorlag (IR-Spektren). Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (90%). – IR (Methanol): 1953 (s), 1972 (m) cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 365 nm (25000 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

$[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(n\text{-Bu})_3]_2 [\text{Co}(\text{CO})_4]$ bildet sich als gelber Niederschlag, wenn Tri-*n*-butylphosphan zu einer Hexanlösung von Octacarbonyldicobalt gegeben wird²⁵). Ausb. 90%. – IR (Methanol): 1995 (s), 2000 (s) für das Kation und 1910 (s) cm^{-1} für das Anion. – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 245 nm (80000 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

- 1) *Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m.b.H.* (Erf. O. Roelen, D. R. P. 849 548 (20. 9. 1938) [Chem. Zentrabl. 1953, 927]; Angew. Chem. 60, 213 (1948); Chem. Exp. Didakt. 3, 119 (1977).
- 2) R. L. Pruett, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).
- 3) I. Wender und P. Pino, Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Bd. 2, Wiley, New York 1977.
- 4) B. Cornils in New Syntheses with Carbon Monoxide, Herausgeber J. Falbe, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980.
- 5) K. Weissermel und H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 6) C. Botteghi, S. Gladiali, V. Bellagamba, R. Ercoli und A. Gamba, Chim. Ind. (Milan) 62, 604 und 757 (1980); 63, 29 (1981).
- 7) A. Saus, CZ-Chem.-Techn. 2, 19 (1975).
- 8) T. Gascard und A. Saus, J. Phys. E: Sci. Instrum. 15, 627 (1982).
- 9) M. F. Mirbach, M. J. Mirbach und A. Saus, Chem. Rev. 82, 59 (1982).
- 10) M. J. Mirbach, N. Topalsavoglou, T. N. Phu, M. F. Mirbach und A. Saus, Angew. Chem. 93, 391 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 381 (1981).
- 11) 11a) M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, A. Saus, N. Topalsavoglou und T. N. Phu, J. Am. Chem. Soc. 103, 7590 (1981). – 11b) Lit. 11a), S. 7594.
- 12) M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, A. Saus und S. Schwerdt, Chem.-Ztg. 106, 335 (1982).
- 13) R. F. Heck und D. S. Breslow, Chem. Ind. (London) 17, 467 (1960); J. Am. Chem. Soc. 83, 4023 (1961).
- 14) In dieser Arbeit wird der Ausdruck „photoinitiiert“ verwendet, wenn eine katalytische Reaktion durch UV-Strahlung eingeleitet wird, d. h. Bestrahlung ist nur zu Beginn der Reaktion zur Erzeugung eines thermisch aktiven Katalysators erforderlich. Demgegenüber bedeutet „photokatalysiert“, daß die katalytische Reaktion während ihrer gesamten Dauer durch UV-Strahlung beschleunigt wird (vgl. auch Lit.¹¹).
- 15) R. W. Wegman und T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 102, 2494 (1980).
- 16) L. H. Slauch und R. D. Mullineaux, J. Organomet. Chem. 13, 469 (1968).
- 17) F. E. Paulik, Catal. Rev. 6, 49 (1972).
- 18) P. Pino, J. Organomet. Chem. 200, 223 (1980).
- 19) R. Whyman, J. Organomet. Chem. 66, C 23 (1974).
- 20) A. Saus, T. N. Phu, M. J. Mirbach und M. F. Mirbach, J. Mol. Catal. 18, 117 (1983).
- 21) C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. R. Soc. London, Ser. A 235, 518 (1956).
- 22) C. A. Parker und C. G. Hatchard, J. Chem. Phys. 63, 22 (1959).
- 23) G. Natta, R. Ercoli und S. Castellano, Chim. Ind. (Milan) 37, 6 (1955).
- 24) Die Butadien-Einfüllapparatur ist ausführlich beschrieben in U. Buller, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1981.
- 25) P. Szabo, L. Marko und G. Bor, Chem. Techn. (Berlin) 13, 549 (1961).
- 26) A. R. Manning, J. Chem. Soc. A 1968, 1135.