

EINSTUFIGE OXOALKOHOLSYNTHESE MIT EINEM $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Fe}(\text{CO})_5/N$ -METHYLPYRROLIDIN-KATALYSATORSYSTEM

BERNHARD FELL, JABIR SHANSHOOL UND FRIEDRICH ASINGER

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Deutschland

(Eingegangen den 3. Mai 1971)

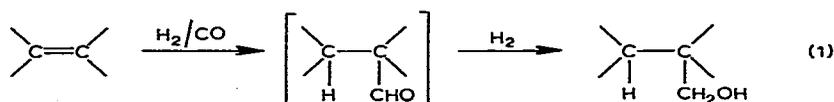
SUMMARY

The formation of by-products in the one-step synthesis of primary alcohols from olefins and synthetic gas is completely suppressed by use of a mixture of cobalt carbonyl, iron carbonyl and *N*-methylpyrrolidine as catalyst. This complex catalyst strongly favours the hydrogenation of the aldehyde intermediates to the alcohols so that side reactions of the aldehydes *e.g.* aldol condensation, are avoided.

ZUSAMMENFASSUNG

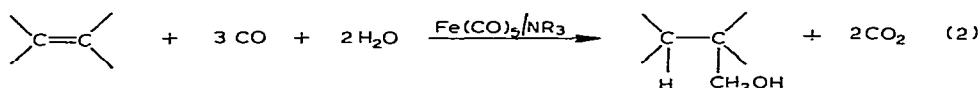
Mit Hilfe eines aus Kobaltcarbonyl, Eisencarbonyl und *N*-Methylpyrrolidin bestehenden Mischkatalysators lässt sich die Bildung von Nebenprodukten "Dicköl" bei der direkten Oxoalkoholsynthese aus Olefinen und Synthesegas vollständig vermeiden. Das Katalysatorsystem begünstigt so ausserordentlich stark die Hydrierung der Aldehydzwischenstufe zum Alkohol, dass z.B. Aldolkondensationsreaktionen der Aldehyde nicht mehr ablaufen können.

Die Hydroformylierung eines Olefins führt bei höheren Reaktionstemperaturen und Wasserstoff-Partialdrücken über die Aldehydstufe hinaus direkt zu den entsprechenden primären Alkoholen^{1,2}.



Die Hydrierung der intermediär gebildeten Aldehyde wird wie die Hydroformylierungsreaktion selbst durch Kobalt-Carbonylwasserstoff homogen katalysiert¹. Die verschärften Reaktionsbedingungen für diese direkte Alkoholsynthese (einstufige Oxoalkoholsynthese) begünstigen allerdings eine Reihe von anderen Folgereaktionen der Aldehyde hauptsächlich zu Aldolkondensationsprodukten, dem sogenannten "Dicköl". Da die Möglichkeit zur Bildung von Aldolkondensationsprodukten um so geringer sein muss, je höher die Geschwindigkeit der Aldehydhydrierung ist, versuchten wir möglichst günstige Bedingungen für die Hydrierungs-

reaktion bei der einstufigen Oxoalkoholsynthese zu finden. Eine wirksame Lösung des Problems schien in erster Linie in einer geeigneten Modifizierung des Katalysators im Sinne einer Erhöhung seiner Selektivität für die Aldehydhydrierung zu liegen. Den wichtigsten Hinweis auf den einzuschlagenden Weg gaben unsere Untersuchungen³ über die durch Eisencarbonyl/tert-Amin-Komplekkatalysatoren bewirkte Alkoholsynthese aus Olefinen, Kohlenoxid und Wasser (anstelle von Wasserstoff) nach Reppe⁴.



Wir hatten nämlich zeigen können, dass eine erfolgreiche Übertragung dieser bisher im wesentlichen am Beispiel des Propylens eingehender erforschten Reaktion auf höhermolekulare Olefine nur dann möglich ist, wenn der Eisencarbonyl/tert-Amin-Komplekkatalysator durch den Zusatz sehr geringer Mengen von Rhodiumverbindungen aktiviert wird³. Das Rhodium scheint dabei hauptsächlich für die carbonylierende Aktivität, der Eisencarbonyl/tert-Amin-Komplex dagegen in erster Linie für die hydrierende Wirkung des Katalysatorsystems auf die intermediär gebildeten Aldehyde verantwortlich zu sein.

Wir versuchten deshalb, die katalytische Aktivität des Kobalt-Carbonyl-wasserstoffs für die Aldehydhydrierung durch den gleichzeitigen Einsatz eines Eisencarbonyl/tert-Amin-Komplexes zu verstärken bzw. zu ergänzen. Die kobalt-katalysierte Hydroformylierung eines Olefins wird in der Regel durch grössere Mengen tertiärer Amine inhibiert⁵. Dies gilt jedoch nur für den Fall, dass sich —abhängig vom gewählten Amin und den Temperatur- und Druckbedingungen der Reaktion—stabilere und damit katalytisch inaktive Kobaltcarbonyl/tert-Amin-Komplexe bilden können. So zeigen die Versuche 2 und 3 in der Tabelle, dass auch in Gegenwart von 8 bzw. 28 Mol.-% *N*-Methylpyrrolidin die Hydroformylierung von 1-Octen bei 180° mit einer Alkohol/Aldehyd-Ausbeute von über 50% abläuft. Der Dickölanteil im Reaktionsprodukt dieser Versuche liegt mit etwa 30% sehr hoch. Er lässt sich aber zwanglos durch die geringe Alkoholbildung (35% bzw. 7%) erklären:

Das *N*-Methylpyrrolidin hebt die Aktivität des Kobaltcarbonyl-Katalysators für die Aldehydhydrierung praktisch vollständig auf, so dass bei der gewählten Reaktionszeit von vier Stunden die Möglichkeit zu einer durchgreifenderen Aldolkondensation und anderer Folgereaktionen der Aldehyde gegeben ist.

Setzt man nun als Katalysator der Reaktion ein Gemisch aus Dikobalt-octacarbonyl, Eisen-pentacarbonyl und *N*-Methylpyrrolidin ein, so stellt man eine mit hoher Ausbeute und praktisch ohne jede Dickölbildung verlaufende Hydroformylierung des Olefins zum entsprechenden Alkohol-Isomeren-Gemisch fest (Versuch 4). Ein Destillationsrückstand von rund zwei Gramm bestand nahezu ausschliesslich aus nichtflüchtigen Katalysatorresten. Die für den Versuch 4 gewählten Konzentrationen von etwa 7 Mol.-% Eisenpentacarbonyl und 30 Mol.-% *N*-Methylpyrrolidin (bezogen auf das Olefin) stellen in verschiedenen Versuchsreihen ermittelte, günstige Werte für eine "dickölfreie" Hydroformylierung von 1-Octen zu den C₉-Oxoalkoholen dar. Deutlich niedrigere Eisen-pentacarbonyl- und *N*-Methylpyrrolidin-Konzentrationen erlauben keine vollständige Unterdrückung der Dicköl-

TABELLE 1

HYDROFORMYLIERUNG VON 1-OCTEN MIT DEM KOMPLEXEN KATALYSATORSYSTEM: $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Fe}(\text{CO})_5/N$ -METHYLPYRROLIDIN^a

Versuch	Katalysator-Konzentration (Mol.-%) ^b			Ausbeute (Mol.-%) ^c (Nonanal/Nonanol-Gemisch)	"Dicköl" ^d		Alkoholanteil im Produkt (%)	Anteil des unverzweigten Produktes (%)
	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	<i>N</i> -MP ^e		(g)	(Mol.-%) ^d		
1	0.9			75	9	17	100	67
2	0.9		8	54	14	29	35	44
3	0.9		28	52	15	31	7	44
4	0.9	6.7	28	88	2	2	100	51
5	0.9	6.7	28	87	2	2	100	75

konstante Reaktionsbedingungen: 180°; 180 atm Kaltdruck CO/H_2 (1/2); 4 Stdn.; Ansatz: 37.4 g (0.33 Mol) 1-Octen, ml Benzol als Lösungsmittel; 0.5 l V4A-Hubrührautoklav (Firma A. Hofer, Mülheim/Ruhr). ^b Bezogen auf eingeleitetes 1-Octen. ^c Durch Destillation erhalten. ^d Dicköl gleich Destillationsrückstand! Der Mol.-%-Wert wurde so bestimmt, dass vom Destillationsrückstand (Dicköl) ein Gramm als Katalysatorrest abgezogen wurde und die verbleibende Ölmenge als ausschliesslich aus dem C_{18} -Aldolkondensationsprodukt eines C_9 -Aldehyds bestehend angesehen wurde. ^e MP *N*-Methylpyrrolidin. ^f Erst wurde bei 100–120° mit Kobaltcarbonyl allein ca. 0.25 Stdn. hydroformyliert. Dann folgte die $\text{Fe}(\text{CO})_5/N$ -MP-Zugabe und Aufheizen auf 180°.

Alkoholbildung mehr. Die in der Tabelle 1 aufgeführten Versuche sind aus einem umfangreichen Versuchsmaterial willkürlich ausgesuchte, sehr gut reproduzierbare, typische Beispiele.

Die für einen vollständigen Umsatz des Olefins zum Alkohol benötigte Reaktionszeit betrug im Falle des 1-Octen bei 180° 3 bis 4 Stunden. Bei 190° war der gleiche Umsatz bereits nach zwei Stunden erreicht. Unterhalb von 180° fiel die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch ab. Hier beginnt sich die inhibierende Wirkung des Amins auf die kobaltkatalysierte Hydroformylierung bemerkbar zu machen. Ausser *N*-Methylpyrrolidin sind auch noch zahlreiche andere tertiäre aliphatische Amine brauchbar, doch erreichte keines der geprüften Amine die Wirksamkeit des *N*-Methylpyrrolidins⁶.

Besonders interessant ist auch der sehr niedrige Wert von 51% für den Anteil an unverzweigtem Alkohol bei dem Hydroformylierungs-Versuch 4 mit dem Mischkatalysator. Bei den Versuchen 2 und 3 ist dieser Wert mit 44% zwar noch niedriger. Hier kommt er allerdings zumindest zum Teil dadurch zustande, dass in erster Linie der unverzweigte Aldehyd unter Aldolkondensation in Dicköl übergeht. Eine gegenüber der "normalen" Hydroformylierung so stark bevorzugte Bildung verzweigter Reaktionsprodukte ist also bei diesen Versuchen nur scheinbar vorhanden. Ganz anders liegen die Verhältnisse jedoch bei dem Versuch 4, der fast ohne jede Dickölbildung verlief. Hier zeigt der Wert von nur 51% geradkettigem Reaktionsprodukt eindeutig an, dass an dem für die Carbonylierung des Olefins verantwortlichen Katalysatorkomplex wahrscheinlich nicht nur das Kobaltcarbonyl, sondern auch das Eisencarbonyl und/oder das tertiäre Amin beteiligt sind. Für die Hydrierung der im Primärschritt der Reaktion gebildeten Aldehydisomeren ist dagegen allein ein Eisencarbonyl/tert-Amin-Komplex verantwortlich.

Zur Verdeutlichung dieses Tatbestandes wurde noch der Versuch 5 in die Tabelle aufgenommen, bei dem die Oxoalkoholsynthese zweistufig durchgeführt

wurde: Zuerst wurde nur mit Kobalt als Katalysator bei 110–120° etwa 15 Min lang "normal" hydroformyliert. Dann wurde aus einer druckfesten Dosiereinrichtung eine benzolische Lösung der berechneten Mengen an Eisen-pentacarbonyl und *N*-Methylpyrrolidin in den Autoklaven gegeben und gleichzeitig auf 180° aufgeheizt. Bei diesem Versuch waren die gleiche Alkoholausbeute und verschwindend geringe Dickölbildung wie bei Versuch 4 zu verzeichnen. Der Anteil an unverzweigten Alkohol jedoch zeigte mit 75% den für die reine kobaltkatalysierte Hydroformylierung eines α -Olefins charakteristisch hohen Wert. Er liegt gegenüber dem in Versuch 1 (mit Kobalt allein) erhaltenen Wert (67%) noch deutlich höher, weil praktisch keine Dickölbildung auftrat, die ja in erster Linie immer auf Kosten der unverzweigten Aldehyde geht.

Mit diesem Kobaltcarbonyl/Eisencarbonyl/*N*-Methylpyrrolidin-Mischkatalysator ist also ein neues in der Literatur bisher nicht beschriebenes komplexes Katalysatorsystem aufgefunden worden, das bei Temperaturen oberhalb 180° eine einstufige Oxoalkoholsynthese mit sehr hoher Ausbeute und praktisch ohne jede Dickölbildung gestattet.

EXPERIMENTELLES

Die Hydroformylierungs-Versuche wurden in einem 0.5–1-Magnethubühr-Autoklaven aus Cr/Ni/Mo-Sonderstahl, der mit druckfestem Dosiergefäß (150 ml Inhalt) und Schauglaseinrichtung ausgerüstet war, durchgeführt (Fa. Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr).

Die gaschromatographische Analyse der Nonanal/Nonanol-Gemische erfolgte in einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 116 E mit FID. Als Trennsäule diente eine Stahlkapillare, 100 m lang, 0.5 mm Innen-Durchschnitt, belegt mit Marlophen Nr. 26 als stationäre Phase. Kolonnentemp. 120°, Verdampfertemp. 230°, Durchfluss 16 ml/Min Helium.

DANK

Dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 I. WENDER, R. LEVINE UND M. ORCHIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4375.
- 2 I. BERTY UND L. MARKO, *Acta Chim. (Budapest)*, (1952) 177.
- 3 F. ASINGER, B. FELL UND A. F. M. IQBAL, *Die Hydrohydroxymethylierung höhermolekularer α -Olefine*, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2128, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1970.
- 4 W. REPPE, *Experientia*, (1949) 93–110; W. REPPE UND H. VETTER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 582 (1953) 133.
- 5 I. WENDER, H. W. STERNBERG UND M. ORCHIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3041; R. H. HASEK UND C. E. WAYMAN (Eastman Kodak), *U.S. Pat.* 2,820,059 (1958); *Chem. Abstr.*, 53 (1959) 13040; W. KNIESE UND H. J. NIENBURG (Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.G.), *Deut. Offen.*, 1914376 (1970).
- 6 B. FELL, A. LAMPING UND J. SHANSHOOL, unveröffentlichte Ergebnisse.