

HOMOGENE KATALYTISCHE HYDROFORMYLIERUNG VON 1-HEXEN IN SUBSTANZ MIT $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ UNTER MILDEN BEDINGUNGEN

WALTER STROHMEIER* und ALFRED KÜHN

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, Marcusstrasse 9–11
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. November 1975)

Summary

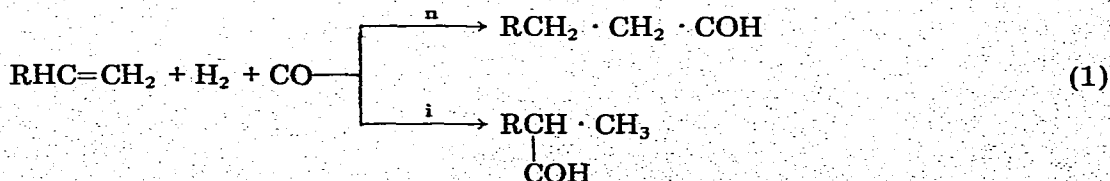
$\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ is an efficient catalyst for the hydroformylation of 1-hexene without solvent at 45°C and 1 atm. An added excess of PPh_3 gives a ratio of straight to branched aldehyde of $n : i$ 99 : 1. Turnover numbers UZ of up to 28 000 were observed. The dependence of rates and products on the ratio of $\text{H}_2 : \text{CO}$, with and without added PPh_3 , is described.

Zusammenfassung

$\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ ist ein wirksamer Katalysator für die Hydroformylierung von 1-Hexen ohne Solvens bei 45°C und 1 atm. Ein zugefügter Überschuss von PPh_3 ergibt ein Verhältnis von linear zu verzweigtem Aldehyd $n : i$ 99 : 1. Umsatzzahlen UZ bis zu 28 000 wurden beobachtet. Es wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Produkte vom Verhältnis $\text{H}_2 : \text{CO}$ mit und ohne zugefügtes PPh_3 beschrieben.

Einleitende Bemerkungen

Die katalytische Hydroformylierung von Monoenen nach Gl. 1, zu den ent-



sprechenden normalen (n) oder iso (i) Aldehyden wird technisch mit Kobalt-Katalysatoren bei 100–200°C und 100–300 atm Druck durchgeführt [1]. In fast allen Fällen sind jedoch nur die n-Produkte erwünscht.

Mit dem Katalysator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ kann jedoch 1-Hexen, gelöst in Benzol bereits bei milden Bedingungen (40°C und 1 atm) sehr schnell hydroformyliert werden, wobei das Verhältnis $n : i > 26 : 1$ ist [2]. Im Verlaufe unserer Arbeiten über homogene Katalyse in Substanz ohne Verwendung eines Solvens, untersuchten wir die Hydroformylierung von reinem 1-Hexen mit dem Katalysator $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ mit dem Ziel, die Aktivität des Katalysators, die erreichbaren Umsatzzahlen UZ_{max} und das Verhältnis $n : i$ als Funktion der Reaktionsbedingungen zu bestimmen. Als Mass der Aktivität eines Katalysators in Lösung wird die Reaktionsgeschwindigkeit $r(\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1})$ genommen. Arbeitet man ohne Solvens, so kann die Konzentration des Substrates S nicht mehr variiert werden. Es ist daher bei Katalyse im reinen Substrat zweckmässiger die Aktivität des Katalysators in $\text{UZ}/\text{min} \equiv$ umgesetzte Moleküle Substrat pro Molekül Katalysator pro Minute zu nehmen. UZ/min gibt weiterhin eine quantitative Masszahl für die Leistungsfähigkeit des Katalysators bezüglich der Zeit-Ausbeute. Mit UZ_{max} soll die maximal erreichbare Umsatzzahl $\text{UZ} \equiv$ umgesetzte Moleküle pro Molekül Katalysator bezeichnet werden.

Experimentelle Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Hexen

(1) Ohne und mit PPh_3 -Zusatz bei $\text{H}_2 : \text{CO} = 50 : 50$

Die Standardansätze bestanden aus 12.5 ml \equiv 100 mMole 1-Hexen und 0.025 mMolen $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$. In Fig. 1a und 1b ist die Zeit-Umsatzkurve der Hydroformylierung ohne PPh_3 -Zusatz dargestellt (Kurve 1). Die Reaktion verläuft zu Beginn sehr schnell mit UZ/min 6, wird aber mit zunehmender Reaktionszeit immer langsamer. Die Zeit-Umsatzkurve flacht ab. Es wurde nur eine maximale Umsatzzahl von UZ_{max} 400 erreicht, danach war der Katalysator deaktiviert. Theoretisch hätte eine UZ von $100 : 0.025$ 4000 erreicht werden müssen. Das Produktverhältnis $n : i$ war 80 : 20. (Siehe Tab. 1, Nr. 1).

Wird zum Reaktionsansatz PPh_3 bei $\text{PPh}_3 : \text{Ka} 5 : 1$ gegeben, so erhöht sich die UZ/min auf 7.5, UZ_{max} auf 900 und $n : i$ auf 90 : 1. Wie Kurve 2 der Fig. 1a und b zeigt, verläuft jetzt die Zeit-Umsatzkurve steiler, die theoretische UZ 4000 wird nicht erreicht. Bei weiterer Erhöhung von $\text{PPh}_3 : \text{Ka}$ auf 30 : 1 startet die Hydroformylierung zunächst mit UZ/min 2.5 langsamer. Kurve 3 zeigt jedoch, dass sich die Reaktion beschleunigt und nach 10% Umsatz ist UZ/min 5.0. Es wurde eine UZ_{max} von 2900 erreicht, was einem Umsatz von 72% entspricht (Kurve 3, Fig. 1b). Das Verhältnis $n : i$ steigerte sich auf 93 : 7 (Tab. 1, Nr. 3). Wird die Hydroformylierung bei $\text{PPh}_3 : \text{Ka} 150 : 1$ durchgeführt, so fällt UZ/min auf 0.6 ab (Kurve 4, Fig. 1a), steigert sich nach 10% Umsatz aber auf UZ/min 1.9. Diese Reaktionsgeschwindigkeit wird über 10 Stunden beibehalten, dann nimmt sie mit zunehmendem Umsatz langsam ab (Kurve 4, Fig. 1b). Nachdem der Ansatz zu 88% hydroformyliert war, wurden nochmals 12.5 ml 1-Hexen zum Ansatz gegeben, wodurch UZ/min wieder zunahm. Nach 55 h Reaktionszeit war UZ 4560. Der Versuch wurde abgebrochen, die Produktanalyse ergab $n : i$ 98 : 2.

Da der Katalysator noch aktiv war, wurde in einem weiteren Ansatz die Hydroformylierung von 300 mMol 1-Hexen mit nur 0.025 mMol $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ untersucht. Um die gleiche Konzentration von PPh_3 im Reaktionsansatz wie im Versuch Nr. 4 der Tab. 1 zu haben, wurde $\text{PPh}_3 : \text{Ka} 450 : 1$ eingestellt. Der An-

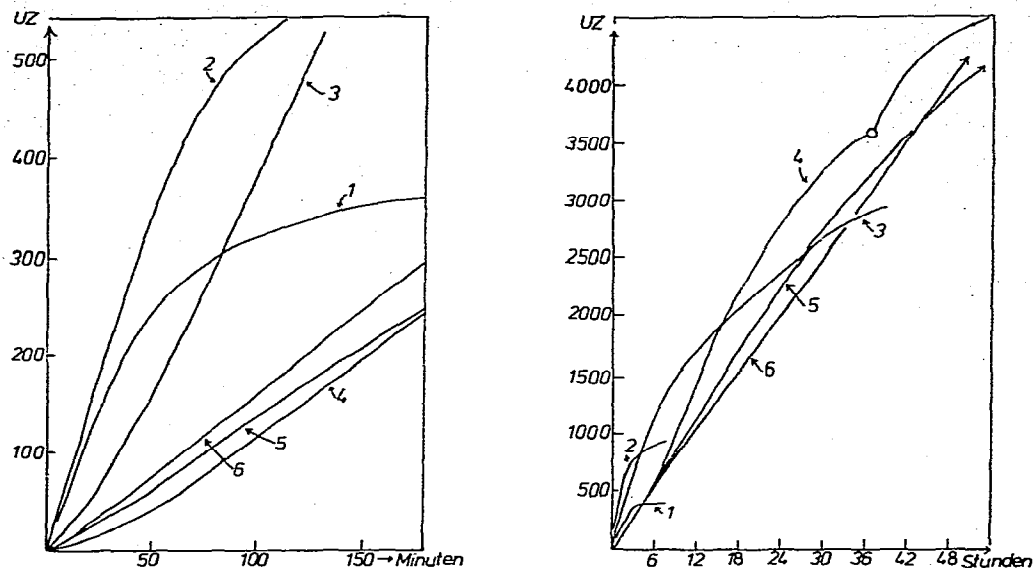


Fig. 1. Zeit-Umsatzkurven der Hydroformylierung von 12.5 ml \equiv 100 mMole 1-Hexen mit 0.025 mMol $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ bei 45°C und dem Gesamtdruck 1 atm als Funktion des zugesetzten PPh_3 ; PPh_3 :Ka 0:1 (Kurve 1); 5:1 (Kurve 2); 30:1 (Kurve 3); 150:1 (Kurve 4); 450:1 mit 300 ml Mol 1-Hexen (Kurve 5 und 6); Fig. 1a zu Beginn, Fig. 1b für mittlere Reaktionszeiten (O \equiv Zugabe von 100 mMol 1-Hexen).

satz wurde bis zum Ende der Gasaufnahme (Reaktionszeit t_R 210 Stdn.) durchgeführt (Fig. 1 und 2, Kurve 5). Bei UZ_{max} 9 900 war wieder n : i 99:1. Das Reaktionsprodukt enthielt 2 Mol% 1-Hexen und Hexan aber 16 Mol% 2-Hexen (Tab. 1, Nr. 5). Um zu überprüfen, ob der Gehalt an 2-Hexen während der

TABELLE 1

UZ/min, UZ_{max} , REAKTIONSZEIT t_R UND n : i SOWIE DIE MOL% AN GEBILDETEM 2-HEXEN UND HEXAN BEI DER KATALYTISCHEN HYDROFORMYLIERUNG VON 1-HEXEN MIT 0.025 mMole $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$ BEI 45°C ALS FUNKTION DES VERHÄLTNISSSES PPh_3 :Ka (GAS H_2 :CO 1:1)

Nr.	PPh_3 :Ka	UZ/ min ^a	UZ'/ min ^b	t_R (Stdn.)	UZ_{max}	n : i	2-Hexen ^c	Hexan ^c
<i>Eingesetzt: 100 mMole 1-Hexen</i>								
1	0:1	6	—	7	400	80:20	0	0
2	5:1	7.5	4.5	10	900	90:10	0	0
3	30:1	2.5	5	40	2 900	93:7	3	3
4	150:1	0.6	1.9	55 ^d	4 560	98:2	3	3
<i>Eingesetzt: 300 mMole 1-Hexen</i>								
5	450:1	1.1	1.6	210	9 900	99:1	16	2
6	450:1	1.3	1.8	52	4 500	99:1	5	2
				120	8 600	99:1	16	2
				170 ^d	10 500	98:2	16	2.5
				215 ^e	13 000	98:2	13	2
				475	28 000	98:2	25	4

^a In den ersten 20 Min. ^b Bei 10% Umsatz. ^c Mol% bezogen auf gebildeten Aldehyd. ^d Zugabe von weiteren 100 mMol. ^e Zugabe von 300 mMol, nachdem Produkt abgezogen war.

Hydroformylierung konstant zunimmt, wurde der Versuch Nr. 5, Tab. 1 nochmals wiederholt, und zu den in Tab. 1, Nr. 6 angegebenen Zeiten eine Produktanalyse durchgeführt. Nach 52 Stunden wurden 5 Mol% 2-Hexen gefunden. Der Anteil stieg auf 16 Mol% nach 120 Stunden und blieb dann konstant. Da nach 170 Stdn. nur noch 2 Mol% 1-Hexen vorhanden waren, wurden 100 mMole 1-Hexen zum Ansatz gegeben. Wie Kurve 6, Fig. 2 zeigt, stieg die Hydroformylierungsgeschwindigkeit sofort auf den Wert beim Start der Reaktion an. Bei UZ 13 000 wurden die Produkte bei 20 Torr aus dem Reaktionsgefäß bis auf 5 ml abgezogen (Produktanalyse siehe Tab. 1, Nr. 6), und nochmals 300 mMole 1-Hexen in den Kolben gegeben (unter $H_2 : CO$ Gas). Die Hydroformylierung startete wieder sofort. Nachdem UZ 23 500 erreicht war, wurden nochmals 200 mMole 1-Hexen dazugegeben, die bis zu einer totalen UZ_{max} 28 000 umgesetzt wurden. Der Katalysator war nun inaktiv.

1-Hexen kann somit in Substanz mit $HRhCO(PPh_3)_3$ bei milden Bedingungen hydroformyliert werden. Der Katalysator ist über 400 Stunden aktiv und wird durch das zwischenzeitliche Abziehen der Produkte nicht desaktiviert. Durch Zusatz von PPh_3 werden hohe UZ bei dem sehr günstigen $n : i$ 99 : 1 erhalten, ohne dass die UZ/min zu klein werden. Diese Steigerung des $n : i$ Verhältnisses durch PPh_3 -Zusatz wurde auch bei der Hydroformylierung von 1-Hexen im Solvens Benzol beobachtet [2].

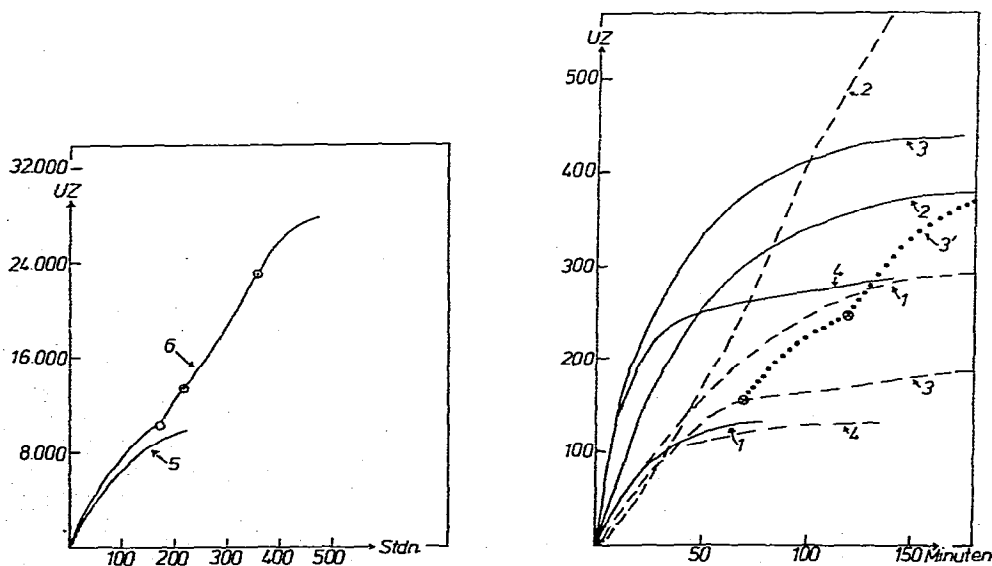


Fig. 2. Zeit-Umsatzkurven der Hydroformylierung von 37.5 ml \equiv 300 mMol 1-Hexen mit 0.025 mMol $HRhCO(PPh_3)_3$ bei $45^\circ C$. 1 atm Gesamtdruck und $PPh_3 : Ka$ 450 : 1. Kurve 5, Ansatz durchhydroformyliert; Kurve 6, $\circ \equiv$ Zugabe von 100 mMol 1-Hexen. $\otimes \equiv$ Produkt abgezogen und 300 mMol 1-Hexen dazu; $\odot \equiv$ 200 mMol 1-Hexen zum Ansatz.

Fig. 3. Zeit-Umsatzkurven der Hydroformylierung von 12.5 ml \equiv 100 mMole 1-Hexen mit 0.025 mMol $HRhCO(PPh_3)_3$ bei $45^\circ C$ und dem Gesamtdruck 1 atm als Funktion des Verhältnisses $H_2 : CO$. Ohne PPh_3 -Zusatz (—) und mit PPh_3 -Zusatz bei $PPh_3 : Ka$ 30 : 1 (---). Verhältnis $H_2 : CO$ 25 : 75 (Kurve 1), 50 : 50 (Kurve 2), 65 : 35 (Kurve 3), 75 : 25 (Kurve 4). Kurve 3', der Ansatz der Kurve 3 (---) wurde beim Umsatz \otimes entgast, und frisches $H_2 : CO$ 65 : 35 aufgegeben.

(2) Mit und ohne PPh_3 -Zusatz bei Variation von $H_2 : CO$

Um den Einfluss des Verhältnisses von $H_2 : CO$ auf die UZ/min , UZ_{max} und $n : i$ festzustellen, wurden Hydroformylierungen von 1-Hexen bei $45^\circ C$ ohne Solvens bei $H_2 : CO$ 27 : 75; 50 : 50; 65 : 35 und 75 : 25 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengefasst.

(a) Ohne PPh_3 -Zusatz. Die Versuche Nr. 1, 3, 5 und 8 der Tab. 2 zeigen, dass mit abnehmendem CO-Gehalt des Gases die Geschwindigkeit der Hydroformylierung gemessen an der Gasaufnahme von UZ/min 3.2 bis auf 8.2 zunimmt. Dieser Effekt wurde auch bei der Hydroformylierung von 1-Hexen in Benzol beobachtet [2]. Das Verhältnis von $n : i$ erhöht sich mit abnehmendem CO-Gehalt des Gases von 80 : 20 auf 90 : 10. Die erreichbaren UZ_{max} liegen jedoch nur zwischen 140–470, wie aus den Zeit-Umsatzkurven der Fig. 3 zu ersehen ist.

Arbeitete man bei CO-Überschuss oder $H_2 : CO$ 50 : 50 (Nr. 1 und 3, Tab. 2), so konnte im Produkt kein 2-Hexen und Hexan nachgewiesen werden. Bei H_2 -Überschuss im Hydroformylierungsgas tritt jedoch gleichzeitig Isomerisierung des 1-Hexens zu 2-Hexen und Hydrierung zu Hexan auf (Nr. 5 und 8, Tab. 2).

(b) Mit PPh_3 -Zusatz. Hydroformyliert man bei PPh_3 -Zusatz und variablem $H_2 : CO$ -Verhältnis, so ist bei $H_2 : CO$ 50 : 50, 65 : 35 und 75 : 25 UZ/min immer kleiner (Nr. 4, 6 und 9, Tab. 2), als in den entsprechenden Versuchen ohne PPh_3 -Zusatz, und die maximalen Umsatzzahlen UZ_{max} sind klein (siehe Zeit-Umsatzkurven der Fig. 3). Nur bei $H_2 : CO$ 50 : 50 wird bei PPh_3 -Zusatz mit UZ_{max} 2 900 ein hoher Umsatz erhalten (Nr. 4, Tab. 2). Dass die kleinen UZ_{max} Werte bei Überschuss von H_2 -Gas nicht durch eine Desaktivierung des Katalysators bedingt sind, zeigt Nr. 7 der Tab. 2. Nachdem eine UZ 150 erreicht war und die Reaktionsgeschwindigkeit abnahm, wurde das Gas über dem Reaktionsansatz, das jetzt stark an H_2 -Gas angereichert war, abgepumpt und wieder frisches Gas mit dem Verhältnis $H_2 : CO$ 65 : 35 aufgegeben. Wie Kurve 3' der Fig. 3 zeigt, wird der Ansatz sofort mit der Startgeschwindigkeit von UZ/min

TABELLE 2

UZ/min , UZ_{max} UND $n : i$ SOWIE DIE Mol% AN 2-HEXEN UND HEXAN BEI DER KATALYTISCHEN HYDROFORMYLIERUNG VON 12.5 ml 1-HEXEN (100 mMole) MIT 0.025 mMol $RhHCO(PPh_3)_3$ bei $45^\circ C$ ALS FUNKTION DES VERHÄLTNISSSES $H_2 : CO$ OHNE UND MIT PPh_3 -ZUSATZ (Gesamtdruck 1 atm)

Nr.	$H_2 : CO$	$PPh_3 : Ka$	UZ/min	UZ_{max}	$n : i$	2-Hexen ^b	Hexan ^b
1	25 : 75	0 : 1	3.2	140	80 : 20	0	0
2		30 : 1	3.2	300	95 : 5	0	0
3	50 : 50	0 : 1	6	400	80 : 20	0	0
4		30 : 1	2.5	2 900	93 : 7	<3	<3
5	65 : 35	0 : 1	8.5	470	90 : 10	90	45
6		30 : 1	2.8	500	98 : 2	0	0
7		30 : 1	2.8	2 520 ^a	98 : 2	<3	<3
8	75 : 25	0 : 1	8.8	290	90 : 10	300	140
9		30 : 1	2.8	200	99 : 1	0	0

^a Nach $UZ \sim 150$ wurde entgast, und wieder $H_2 : CO = 65 : 35$ aufgeben. ^b Mol% bezogen auf gebildeten Aldehyd.

2.8 weiter hydroformyliert. Der Effekt konnte reproduziert werden, man erhielt in 41 Stunden eine UZ_{\max} 2 520, was einer mittleren UZ/min von ~ 1 entspricht.

Ein wichtiger Effekt des PPh_3 -Zusatzes ist weiterhin die Unterdrückung der Isomerisierung von 1-Hexen zu 2-Hexen und der Hydrierung des 1-Hexen zu Hexan, die bei Überschuss von H_2 -Gas ohne PPh_3 -Zusatz beobachtet wurden (Vergleich Nr. 5 und 6 sowie 8 und 9 der Tab. 2).

Diese vorläufigen Versuche zeigen, dass man bei der Hydroformylierung von 1-Hexen in Substanz mit dem Katalysator $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ bei milden Bedingungen optimale Umsatzzahlen beim Verhältnis $\text{H}_2 : \text{CO}$ 50 : 50 und Zusatz von PPh_3 , erhält, wobei das sehr günstige Verhältnis $n : i$ 99 : 1 erreicht werden kann.

Experimenteller Teil

Die Hydroformylierung wurde in der schon beschriebenen Hydrierungsapparatur durchgeführt [3]. Der Katalysator wurde in das Reaktionsgefäß eingewogen, das System evakuiert, Argon aufgegeben, das frische destillierte und entgaste 1-Hexen dazugegeben, nochmals evakuiert und das Gas zur Hydroformylierung aufgegeben. Das Gasgemisch $\text{H}_2 : \text{CO}$ 50 : 50 wurde einer Stahlflasche entnommen, die anderen Gasgemische wurden in einem Bürettensystem aus H_2 und CO hergestellt. Gemessen wurde die Gasaufnahme $-\partial(\text{H}_2 + \text{CO})/\partial t$. Der Umsatz wurde berechnet nach: $-\Delta(\text{H}_2 + \text{CO})/2 \Delta t$ (ml min^{-1}) und die Werte auf mMole Substrat hydroformyliert, umgerechnet. Die Produktanalyse erfolgte durch GLC (Varian 2800) mit einer Carbowax oder Kapillarsäule.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J. Falbe, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer Verlag, Berlin, 1967.
- 2 C.K. Brown und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1970) 2753.