

DIE HYDROFORMYLIERUNG VON OCTENEN MIT TERTIÄREN ALIPHATISCHEN PHOSPHINEN

W. KNEISE, H. J. NIENBURG UND R. FISCHER

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Januar 1969)

SUMMARY

The progress of the hydroformylation reaction of 1-octene and 2-octene in the presence or absence of tri-n-butylphosphine within a given time was investigated at 80 atm and 190° and 170°, resp. From the shift of the double bond and the "normal portion" in the reaction product the mode of action of the tertiary phosphine during the catalysis can be inferred. Probably the catalyst, the steric structure of which is changed by the bulky PR_3 ligand, favours the reaction of the 1-olefin due to steric interaction.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Hydroformylierung von 1-Octen und 2-Octen mit und ohne Tri-n-butylphosphin wurde bei 80 atm und 190° bzw. 170° in ihrem zeitlichen Verlauf untersucht. Aus Doppelbindungsverschiebung im Olefin und Normalanteil im Reaktionsprodukt lassen sich Rückschlüsse auf die Wirkungsweise des tertiären Phosphins bei der Katalyse ziehen. Es ist wahrscheinlich, dass der Katalysator, der durch den voluminösen Liganden PR_3 in seinem räumlichen Aufbau verändert wird, aufgrund sterischer Wechselwirkung die Umsetzung des 1-Olefins erheblich begünstigt.

EINLEITUNG

In letzter Zeit befassen sich eine Reihe von Veröffentlichungen mit der durch Verwendung tertiärer aliphatischer Phosphine modifizierten Hydroformylierung¹⁻⁵. Da aus geradkettigen Olefinen überwiegend Alkohole hohen Normalanteils bei niederem Druck gebildet werden, kommt dem Verfahren grosse technische Bedeutung zu.

Noch diskutiert wird die Ursache der Wirksamkeit des zugesetzten tertiären Phosphins.

Tucci^{2a,2c} macht für die selektive Wirkung die durch den modifizierten Katalysator $HCo(CO)_3PR_3$ verlangsamte Verschiebung der Doppelbindung entlang der Kette des Olefins und ausserdem die durch den höheren Hydridcharakter des H kontrollierte stereoselektive Addition von $HCo(CO)_3PR_3$ an die Doppelbindung verantwortlich. Er stützt seine Hypothese auf Bestimmung des Normalanteils im

Endprodukt der Hydroformylierung von 1-Hexen bzw. 2-Hexen^{2c}. Hershmann und Craddock³ führen in Auseinandersetzung mit Tuccis Ergebnissen die Wirksamkeit allein auf Stereoselektivität des Katalysators zurück, ohne dazu nähere Vorstellungen zu entwickeln. Zum Beweis dienen ihnen Versuche mit 1-Hexen und 2-Hexen, die unter vergleichbaren Bedingungen zu identischem Normalanteil im Endprodukt führen. Einen Einfluss der Doppelbindungsverschiebung lehnen sie ab.

Aus einer ähnlichen Fragestellung heraus haben wir die Hydroformylierung von 1-Octen bzw. 2-Octen mit und ohne tertiäres Phosphin untersucht. Dabei analysierten wir im Verlauf der Reaktion nicht nur die Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen C9-Produkte, sondern auch die jeweils vorliegenden isomeren Olefine. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass sie für alle Reaktionskombinationen anzuwenden waren, wodurch ein unmittelbarer Vergleich möglich wurde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(a). Vergleich von 1-Octen und 2-Octen bei 190°

In Tabelle 1 sind vergleichende Versuche bei 190° zusammengestellt; die Ergebnisse werden in Form von Kurven (Fig. 1–4) angegeben. Dabei werden der Übersichtlichkeit wegen zusammengefasst: 1-Octen, 2-Octen (*cis*+*trans*), 3-Octen+4-Octen (je *cis*+*trans*) sowie die Summe der sauerstoffhaltigen C9-Reaktionsprodukte*. An die Produktkurve sind die Werte des Normalanteils** angeschrieben, wie sie zum jeweiligen Zeitpunkt ermittelt wurden.

Aus 1-Octen und 2-Octen erhält man mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ein identisches Reaktionsprodukt, welches von der ersten Probenahme an (nach 6 Minuten) in beiden Fällen einen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmenden und im Verlauf der Reaktion konstant bleibenden Normalanteil aufweist (Vers. 1 und 3; Fig. 1 und 3). Intermediär sind die Isomeren des jeweiligen Ausgangsolefins nachweisbar. Die Doppelbindungs-

TABELLE 1

HYDROFORMYLIERUNG VON OCTENEN BEI 190°

Bedingungen: 80 atm; $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$; 2 Mol Octen, 1 mMol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. 1 mMol $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2 + 2$ mMol PBu_3 ; Dauer 120 Minuten.

Nr.	Olefin	Katalysator	Co/P	\bar{n}^b (%)	$k \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	Fig.
1	1-Octen	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$		42.5	18	1
2	1-Octen	$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ + 2 PBu_3^a	1/2	85	$k_1 = 1.2$; $k_2 = 0.55$	2
3	2-Octen	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$		42	16	3
4	2-Octen	$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ + 2 PBu_3	1/2	82	0.55	4

^a PBu_3 = Tri-n-butylphosphin. ^b \bar{n} = Normalanteil nach 120 Minuten, s. Fussnote.

* Bei der Reaktion entstehen ausserdem Octan und höhersiedende sauerstoffhaltige Produkte, die nicht berücksichtigt werden. Die Summe der in den Abbildungen eingetragenen Werte ist daher nicht gleich 100 Prozent.

** Normalanteil ist definitionsgemäss das Verhältnis geradkettiger sauerstoffhaltiger C9-Produkte zur Summe der gesamten sauerstoffhaltigen C9-Produkte in Prozent.

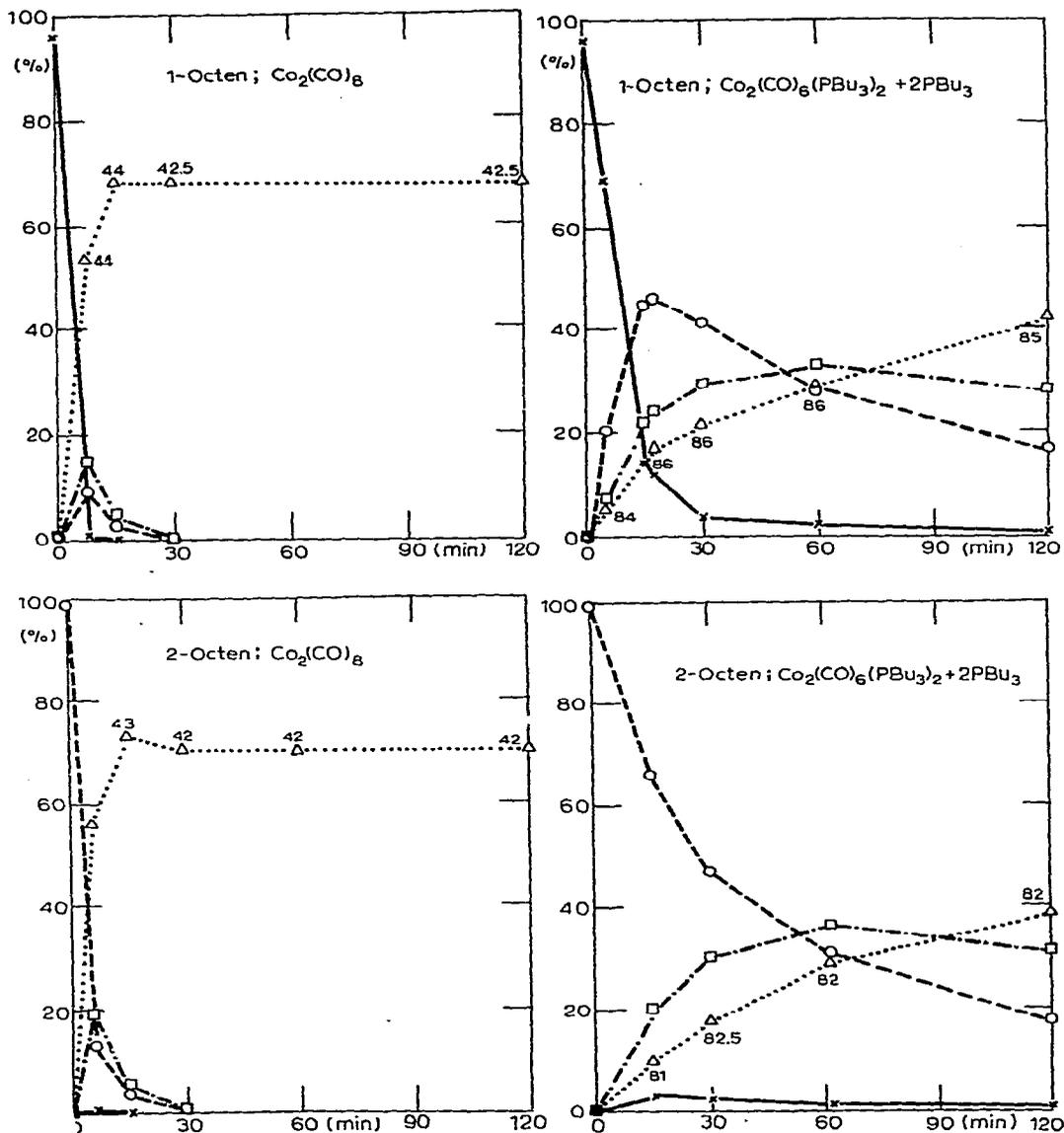


Fig. 1-4. Hydroformylierung von Octenen bei 190°. Reaktionsbed.: siehe Tabelle 1. —x— 1-Octen; —o— 2-Octene (cis+trans); —□— 3- und 4-Octene (je cis+trans);Δ..... sauerstoffhaltige C9-Produkte. Die angeschriebenen Zahlen bedeuten den Normalanteil zum jeweiligen Zeitpunkt.

wanderung verläuft also rasch, wie bei dem niederen CO-Partialdruck (27–25 atm) und der hohen Temperatur nach Piacenti⁶ zu erwarten ist.

Lässt man die Reaktionen in Gegenwart von Tri-n-butylphosphin ablaufen (Vers. 2 und 4), so beobachtet man eine erhebliche Verlangsamung der Doppelbindungsverschiebung wie ein Vergleich der nach 5 Minuten gebildeten Isomeren zeigt (vgl. Fig. 1 und 2; Fig. 3 und 4). Damit ist Tuccis^{2c} Annahme einer durch ter-

tiäres Phosphin verlangsamten Isomerisierung bestätigt. Es ist aber nicht so, dass diese Verlangsamung der Doppelbindungswanderung die Ursache für den höheren Normalanteil im Endprodukt ist. Zwar wird dadurch ein höheres Angebot an 1-Isomeren gewährleistet, wenn man vom 1-Octen ausgeht, doch ist das nicht notwendige Voraussetzung für den hohen n-Anteil. Sonst dürfte nämlich aus 2-Octen (Vers. 4, Fig. 4), in welchem nie mehr als 3 Prozent 1-Octen nachgewiesen werden können, kein Reaktionsprodukt mit über 80% n-Komponenten entstehen, die noch dazu unverändert von der ersten Messung an vorliegen. Ausschlaggebend für die hohe Selektivität der phosphinmodifizierten Katalysatoren ist also sicher nicht die verlangsamte Gleichgewichtseinstellung der Olefine, was die Ansicht von Hershman und Craddock³ bestätigt.

(b). Vergleich von 1-Octen und 2-Octen bei 170°

Dem stehen scheinbar, die Ergebnisse von Versuchen entgegen, die ganz analog den oben beschriebenen bei 170° durchgeführt wurden (Tabelle 2).

TABELLE 2

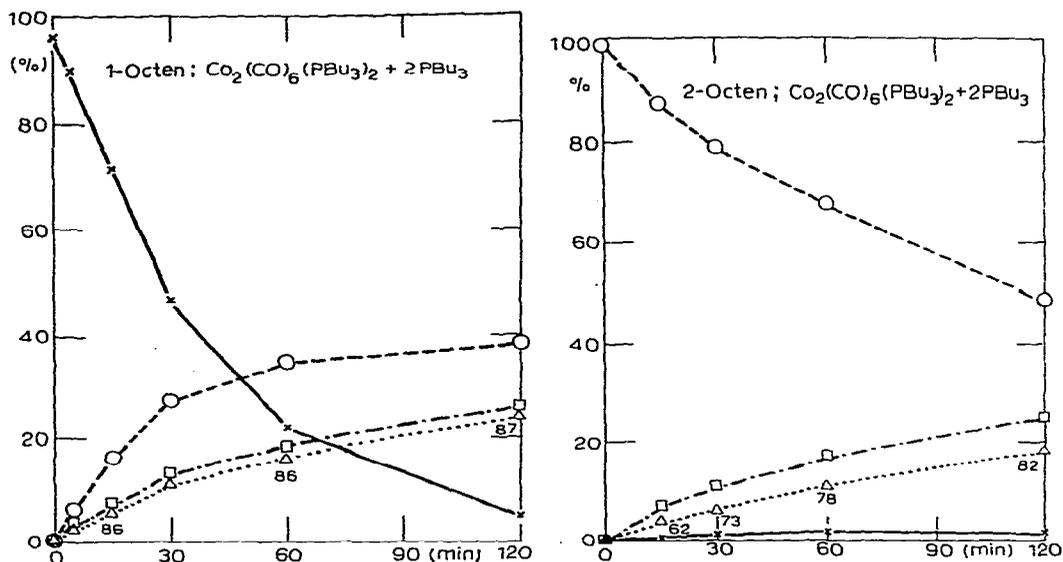
HYDROFORMYLIERUNG VON OCTENEN BEI 170°

Bedingungen und Erklärungen wie bei Tabelle 1.

Nr.	Olefin	Katalysator	Co/P	n (%)	$k \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	Fig.
5	1-Octen	Co ₂ (CO) ₈		44	12	
6	1-Octen	Co ₂ (CO) ₆ (PBu ₃) ₂ + 2 PBu ₃	1/2	87	$k_1 = 0.45$; $k_2 = 0.15$	5
7	2-Octen	Co ₂ (CO) ₈		43	10	
8	2-Octen	Co ₂ (CO) ₆ (PBu ₃) ₂ + 2 PBu ₃	1/2	82	0.2	6

Hydroformylierung und auch Doppelbindungsverschiebung werden deutlich verlangsamt (vgl. Diskussion der Geschwindigkeitskonstanten weiter unten) sowohl für Versuche mit als auch ohne tertiäres Phosphin. Bei Einsatz von 2-Octen (Vers. 8) scheint sich die Hypothese von Tucci^{2c} doch noch zu bestätigen. Der Normalanteil im Reaktionsprodukt steigt nämlich mit fortschreitender Reaktion von 62% nach 15 Minuten auf 82% nach 120 Minuten allmählich an (Fig. 6). Da die Doppelbindungsverschiebung zu isomeren Octenen gegenüber dem 190°-Versuch 4 erheblich verlangsamt ist, macht sich die anfänglich sehr geringe Konzentration an 1-Octen offensichtlich in einem verringerten Normalanteil bemerkbar. Das gilt aber nur für eine sehr kurze Zeitspanne zu Reaktionsbeginn, da schon für das Reaktionsintervall zwischen 15. und 60. Minuten das neu gebildete Produkt 87% Normalanteil haben muss, weil nur so eine Erhöhung von 62 auf 78% n bei gleichzeitiger Umsatzzunahme von 4 auf 11% zu erklären ist. (Diesen Wert findet man durch Rechnung nach $4 \times 62 + (11 - 4) \times X = 11 \times 78$; $X = 87\%$ n-Anteil).

Dieses Ergebnis zeigt, dass der Einfluss der Geschwindigkeit der Doppelbindungsverschiebung auf den Normalanteil unter den von Tucci², von Hershman und Craddock³ und von uns gewählten Bedingungen im Endergebnis nicht ins Gewicht fällt. Ganz eindeutige Effekte sind dagegen bei der Hydroformylierung mit phosphinmodifizierten Rhodiumkatalysatoren von Fell, Rupilius und Asinger⁵ gefunden worden. Sie erhalten aus *trans*-4-Octen nur verzweigtes Endprodukt. Aller-

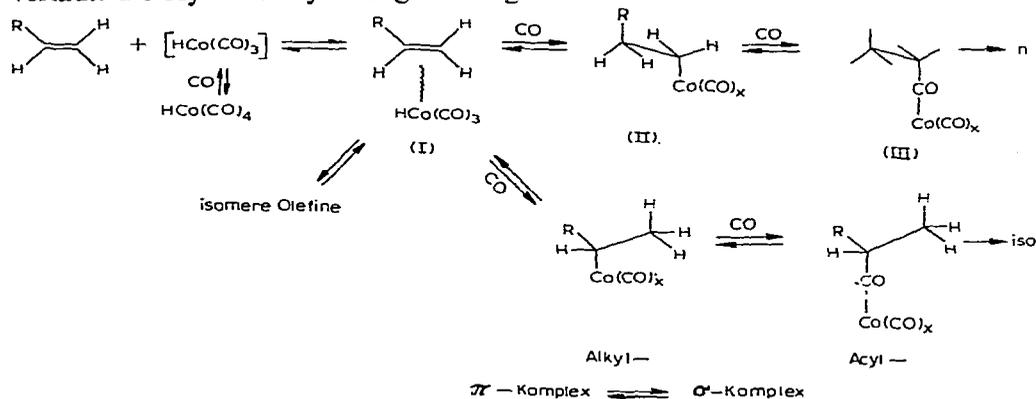


dings arbeiten die Autoren mit erheblichem Überschuss an tert. Phosphin und bei relativ tiefer Temperatur (140°).

Abweichend von der Tucci-Formulierung, nach der Stereoselektivität und Verlangsamung der Doppelbindungsverschiebung verantwortlich sind für hohen *n*-Anteil, möchten wir sagen, dass hohe Stereoselektivität trotz Verlangsamung der Doppelbindungsverschiebung das Wesentliche der phosphinmodifizierten Hydroformylierung ist.

(c). Zum Mechanismus

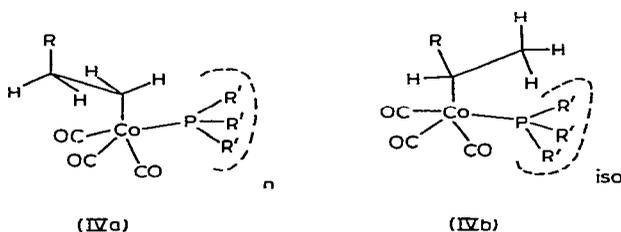
Wie kann man sich das Zustandekommen der Stereoselektivität erklären? Nach Vorstellungen, die im wesentlichen auf Heck und Breslow⁷ zurückgehen, verläuft die Hydroformylierung wie folgt*:



* Für neuere Zusammenfassungen über den Mechanismus der Hydroformylierung siehe Ref. 8a und 8b.

Zweierlei kann das Verhältnis von *n*- zu *iso*-Komponente im Endprodukt bestimmen: (1.) die Additionsrichtung von H und Zentralatom bei der Umwandlung von π - in σ -Komplex, (2.) reversible Isomerisierung der Alkyl- bzw. Acyl-Komplexe. Welcher der beiden Faktoren ausschlaggebend ist, ist nicht bekannt, da man nichts über die Lage der Gleichgewichte unter Hydroformylierungsbedingungen weiss.

Wir neigen mehr dazu, als entscheidend für die Isomerenverteilung im Endprodukt die Umwandlung $\pi \rightarrow \sigma$ -Komplex anzunehmen. Durch Einführung eines sperrigen Restes wie z.B. PR_3 in das Carbonylhydrid wird der Katalysator voluminöser, eine Annäherung des Olefins zum π -Komplex dürfte bereits erschwert sein. Noch schwieriger aber sollte die mit Umhybridisierung verbundene Umwandlung in den Alkylkomplex (II) sein, wodurch die Reaktionsverlangsamung bei Verwendung



von tertiärem Phosphin erklärt würde. Dass von den beiden möglichen isomeren Alkylkomplexen (IVa) und (IVb) der *n*-Komplex (IVa) wegen geringerer räumlicher Hinderung um vieles leichter gebildet wird als der sperrige *iso*-Komplex (IVb), ist wahrscheinlich⁹. Das heisst aber, dass 1-Olefin rascher reagieren sollte als Olefin mittelständiger Doppelbindung.

In den Tabellen 1. und 2 sind Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Reaktion angegeben. Diese lassen sich rechnen, da die Olefinabnahme —gerechnet wird die Summe aller jeweils vorliegenden isomeren Olefine—annähernd nach erster Ordnung verläuft (Fig. 7 und 8). Bei der Umsetzung von 1-Octen in Gegenwart von Tri-*n*-butylphosphin (Vers. 2 = 190° und Vers. 6 = 170°) findet man, dass die Reaktion anfangs rascher verläuft, um dann in die Geschwindigkeit überzugehen, die für die korrespondierenden Versuche mit 2-Octen beobachtet wird. Dementsprechend kann man näherungsweise zwei *k*-Werte bestimmen: k_1 für die ersten 15 bzw. 60 Minuten, k_2 für den Rest der Reaktion, wobei $k_1 = 2$ bis $3 \times k_2$ ist. Die Existenz der k_1 -Werte beweist, dass 1-Olefin rascher reagiert als mittelständiges (analoge Zusammenhänge haben Wender *et al.*¹⁰ für die konventionelle Hydroformylierung end- und mittelständiger, geradkettiger Olefine gefunden), was die Hypothese von einer bevorzugten Bildung eines *n*-Alkylkomplexes (IVa) wirksam unterstützt.

Eine Isomerisierung über primäre Bildung eines *iso*-Alkylkomplexes (bzw. *iso*-Acylkomplexes) und dessen durch räumliche Abstossung bedingte, anschliessende Umlagerung über I zum *n*-Alkylkomplex (IVa) (bzw. Acylkomplex) können wir nicht ausschliessen. Dass aus einem Gemisch überwiegend mittelständiger Olefine mit wenig 1-Olefin sehr selektiv das letztere abreagiert, weil es zu räumlich gut möglichen Zwischenkomplexen führt, und dass das weg reagierende 1-Olefin nach Massgabe des thermodynamischen Gleichgewichts aus mittelständigen Isomeren nachgeliefert wird, halten wir für wahrscheinlicher als die Möglichkeit, dass mittelständiges Olefin

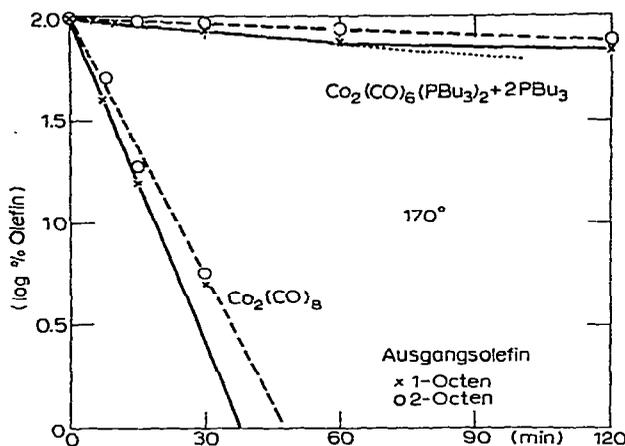
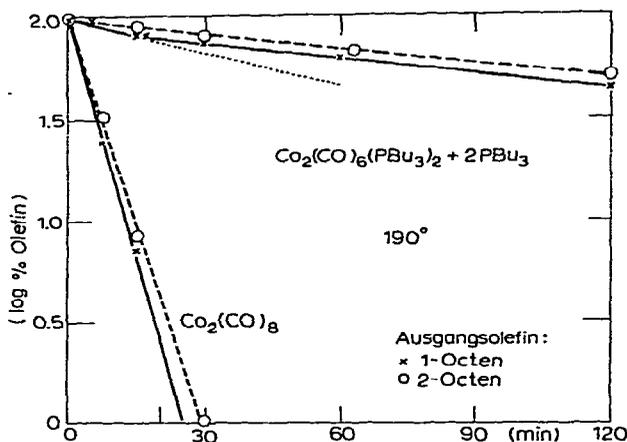


Fig. 7 und 8. Hydroformylierung von 1-Octen bzw. 2-Octen. Zur Berechnung der k -Werte. Versuchsbed.: 190° : siehe Tabelle 1; 170° : siehe Tabelle 2. —x— 1-Octen; —o— 2-Octen.

zunächst zum iso-Alkylkomplex führt, der dann wegen Platznot seiner Liganden zum n-Alkylkomplex umlagert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle drucklosen Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt.

(a). Ausgangsstoffe

$P(n-C_4H_9)_3$ von Deutsche Advance. Wird i. Vak. unter Argon destilliert. Nach GC und Basentitration (Perchlorsäure/Essigsäureanhydrid) zu mehr als 98% rein.

$Co_2(CO)_8$ aus Kobaltacetat in Essigsäureanhydrid bei 300 atm ($CO/H_2=4/1$) und 175° . Umkristallisation aus leichtsiedendem Petroläther. Schmp. im zugeschmolzenen Röhrchen: $52-54^\circ$.

$Co_2(CO)_6[P(n-C_4H_9)_3]_2$: 13.7 g $Co_2(CO)_8$ und 16.2 g $P(n-C_4H_9)_3$ werden in 400 ccm Benzol unter Argon 7 Stunden gekocht. Nach Einengen: 26 g feuchter

Kristalle. Aus 500 ccm Methanol 18.1 g roter Kristalle. Schmp. im zugeschmolzenen Röhrchen: 123–124° (Zers.) (vgl. Ref. 4). (Gef.: C, 52.2; H, 7.9; Co, 17.2; P, 8.7. $C_{30}H_{54}Co_2O_6P_2$ ber.: C, 52.2; H, 7.9; Co, 17.1; P, 9.0%.) Im IR Bande bei 1950 cm^{-1} (Hexan).

1-Octen von Gulf Oil Corporation, 96% 1-Octen, 98.5% Monoolefine, 1.5% Octan.

2-Octen "Pure Grade" Phillips Petroleum, mindestens 99% rein.

(b). Apparatur

Die Versuche werden in einem 2-Liter-V2A-Autoklaven, der mit Magnet-hubrührer, Steigrohr und Innenkühlschlange versehen ist, ausgeführt. Für die genaue Druckmessung sind zwei Kolbenmanometer verschiedenen Bereichs vorhanden. Der Katalysator wird über eine Druckschleuse zugegeben, Probenahme erfolgt in eine auf -75° gekühlte Vorlage unter Argon, Synthesegas wird einer Vorratsbatterie entnommen. Schleuse, Probenahmegefäß und Synthesegas werden wahlweise mit dem Steigrohr verbunden. Über eine automatisch gesteuerte Heizung wird die Temperatur des Autoklaven konstant gehalten.

(c) Versuchsdurchführung

Das Olefin wird im sorgfältig gereinigten Autoklaven vorgelegt, der Autoklav wird mit Synthesegas gespült und dann unter geringem Synthesegasdruck auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Ist diese erreicht, prüft man 30 Min auf Druckkonstanz (Kolbenmanometer); anschliessend entnimmt man eine Nullprobe. Dann wird der in Olefin gelöste Katalysator über die Schleuse eingepresst und dabei gleichzeitig der gewünschte Enddruck eingestellt (Start der Reaktion). In gewissen Zeitabständen werden Proben von je ca. 2 bis 3 ccm (ca. 1% des Autoklaveninhalts) entnommen und anschliessend der Druck mit Synthesegas wieder neu eingestellt. Bei rasch verlaufenden Reaktionen wird Synthesegas in dem Masse nachgepresst wie es verbraucht wird. Der Druck sinkt nicht um mehr als 5 atm ab. Die Proben werden bis zur Messung am Gaschromatographen bei -70° gehalten.

(d) Analytik

(α). *Gaschromatographische Trennung der n-Octene* (vgl. auch Ref. 11). Gasofrakt 300 B (Dr. Virus KG). Säule: Stahlrohr, 16 m, 3 mm i.D. Füllung: 100 g Chromosorb R (60–80 mesh) + 20.3 g β, β' -Oxydipropionitril + 4.7 g Silbernitrat. Hitzdrahtdetektor (200 mA), Kompensationsschreiber (10 mV). Trennbedingungen: 25–30° (Säule, Probengeber, Zelle), Wasserstoff 2.8 l/h, n-Heptan als innerer Standard, 4 μ l. Reihenfolge: n-Heptan, n-Octan, *trans*-4-Octen, *trans*-3-Octen, *trans*-2-Octen, 1-Octen, *cis*-4-Octen, *cis*-3-Octen, *cis*-2-Octen.

(β). *Gaschromatographische Trennung des sauerstoffhaltigen C9-Produktes*. Gerät F und M Scientific (Hewlett Packard) Modell 5754 A. Säule: Stahlrohr, 4 m, 2 mm i.D. Füllung: 90 g Chromosorb W (60–80 mesh) + 12 g Palatinol DN. Hitzdrahtdetektor (150 mA), 300°, Kompensationsschreiber (1 mV). Trennbedingungen: 150° isotherm, Probengeber 280°, Helium 1.0 l/h, n-Heptanol als innerer Standard, 1 μ l. Reihenfolge: iso-C9-Aldehyde, n-C9-Aldehyd, iso-C9-Alkohole + iso-C9-Formiate, n-C9-Alkohol, n-C9-Formiat.

LITERATUR

- 1 L. H. SLAUGH UND R. D. MULLINEAUX, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 479; vgl. L. H. SLAUGH UND R. D. MULLINEAUX (Shell), *Belg. Pat.* 606,408 (1962); vgl. auch W. SCHWECKENDIEK (BASF), *Deut. Pat.* 834,991 (1944).
- 2 E. R. TUCCI, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, (a) 7 (1968) 32; (b) 7 (1968) 125; (c) 7 (1968) 228.
- 3 A. HERSHMAN UND J. H. CRADDOCK, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 7 (1968) 226.
- 4 F. PIACENTI, M. BIANCHI UND E. BENEDETTI, *Chim. Ind. (Milano)*, 49 (1967) 245.
- 5 B. FELL, W. RUPILIUS UND F. ASINGER, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3261.
- 6 F. PIACENTI, P. PINO, R. LAZZARONI UND M. BIANCHI, *J. Chem. Soc., C*, (1966) 488.
- 7 R. F. HECK UND D. S. BRESLOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4023.
- 8 (a) A. J. CHALK UND J. F. HARROD, *Catalysis by Cobalt Carbonyls*, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. VI, Academic Press, New York, 1968, S. 119–170;
(b) J. FALBE, *Synthesen mit Kohlenmonoxyd*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
- 9 Ref. 8b, S. 10, Lit.-zit. 63.
- 10 J. WENDER, S. METLIN, S. ERGUN, H. W. STERNBERG UND H. GREENFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5401.
- 11 E. BENDEL, B. FELL, W. GARTZEN UND G. KRUSE, *J. Chromatog.*, 31 (1967) 531.

J. Organometal. Chem., 17 (1969) 133–141