

## 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

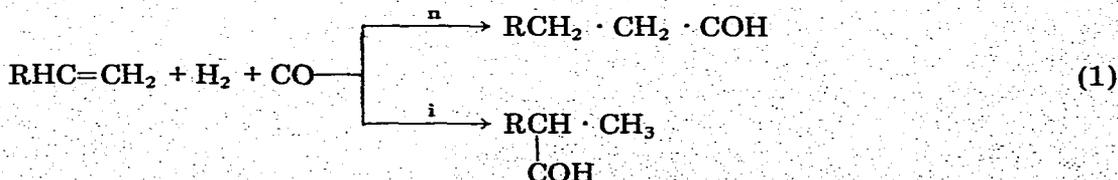
$\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$  is an efficient catalyst for the hydroformylation of 1-hexene without solvent at 45°C and 1 atm. An added excess of  $\text{PPh}_3$  gives a ratio of straight to branched aldehyde of  $n : i$  99 : 1. Turnover numbers UZ of up to 28 000 were observed. The dependence of rates and products on the ratio of  $\text{H}_2 : \text{CO}$ , with and without added  $\text{PPh}_3$ , 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  $\text{PPh}_3$  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  $\text{PPh}_3$  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 ( $40^\circ\text{C}$  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  $\text{UZ}_{\text{max}}$  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.  $\text{UZ}/\text{min}$  gibt weiterhin eine quantitative Masszahl für die Leistungsfähigkeit des Katalysators bezüglich der Zeit-Ausbeute. Mit  $\text{UZ}_{\text{max}}$  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 $\text{PPh}_3$ -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  $\text{PPh}_3$ -Zusatz dargestellt (Kurve 1). Die Reaktion verläuft zu Beginn sehr schnell mit  $\text{UZ}/\text{min}$  6, wird aber mit zunehmender Reaktionszeit immer langsamer. Die Zeit-Umsatzkurve flacht ab. Es wurde nur eine maximale Umsatzzahl von  $\text{UZ}_{\text{max}}$  400 erreicht, danach war der Katalysator deaktiviert. Theoretisch hätte eine  $\text{UZ}$  von  $100 : 0.025$  4000 erreicht werden müssen. Das Produktverhältnis  $n : i$  war 80 : 20. (Siehe Tab. 1, Nr. 1).

Wird zum Reaktionsansatz  $\text{PPh}_3$  bei  $\text{PPh}_3 : \text{Ka} 5 : 1$  gegeben, so erhöht sich die  $\text{UZ}/\text{min}$  auf 7.5,  $\text{UZ}_{\text{max}}$  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  $\text{UZ}$  4000 wird nicht erreicht. Bei weiterer Erhöhung von  $\text{PPh}_3 : \text{Ka}$  auf 30 : 1 startet die Hydroformylierung zunächst mit  $\text{UZ}/\text{min}$  2.5 langsamer. Kurve 3 zeigt jedoch, dass sich die Reaktion beschleunigt und nach 10% Umsatz ist  $\text{UZ}/\text{min}$  5.0. Es wurde eine  $\text{UZ}_{\text{max}}$  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  $\text{UZ}/\text{min}$  auf 0.6 ab (Kurve 4, Fig. 1a), steigert sich nach 10% Umsatz aber auf  $\text{UZ}/\text{min}$  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  $\text{UZ}/\text{min}$  wieder zunahm. Nach 55 h Reaktionszeit war  $\text{UZ}$  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  $\text{PPh}_3$  im Reaktionsansatz wie im Versuch Nr. 4 der Tab. 1 zu haben, wurde  $\text{PPh}_3 : \text{Ka} 450 : 1$  eingestellt. Der An-

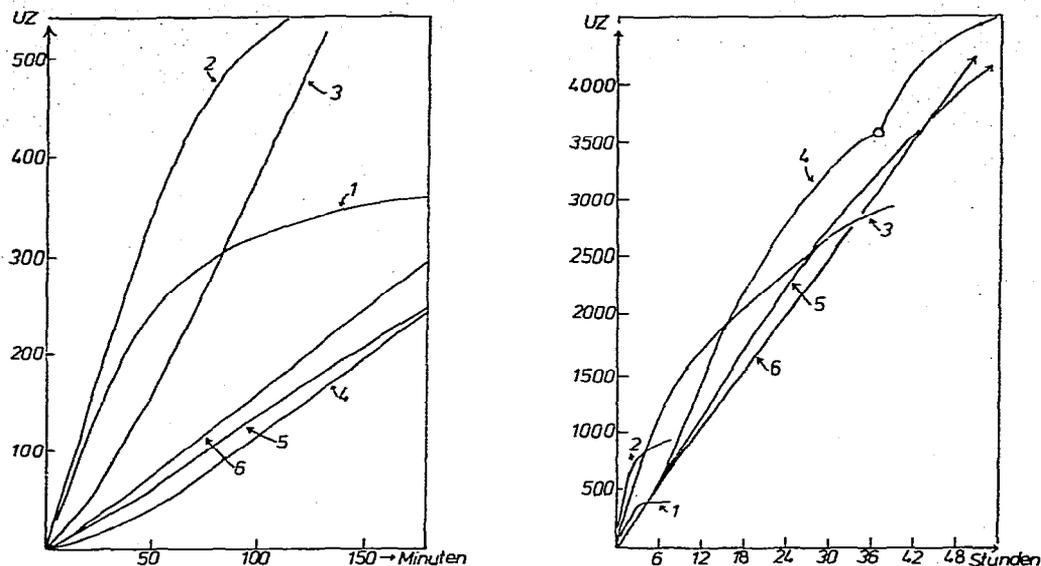


Fig. 1. Zeit-Umsatzkurven der Hydroformylierung von 12.5 ml  $\equiv$  100 mMole 1-Hexen mit 0.025 mMol  $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3$  bei  $45^\circ\text{C}$  und dem Gesamtdruck 1 atm als Funktion des zugesetzten  $\text{PPh}_3$ ;  $\text{PPh}_3$ :Ka 0:1 (Kurve 1); 5:1 (Kurve 2); 30:1 (Kurve 3); 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  $\text{UZ}_{\text{max}}$  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,  $\text{UZ}_{\text{max}}$ , 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  $45^\circ\text{C}$  ALS FUNKTION DES VERHÄLTNISSSES  $\text{PPh}_3$ :Ka (GAS  $\text{H}_2$ :CO 1:1)

Nr.	$\text{PPh}_3$ :Ka	UZ/ min <sup>a</sup>	UZ'/ min <sup>b</sup>	$t_R$ (Stdn.)	$\text{UZ}_{\text{max}}$	$n$ : $i$	2-Hexen <sup>c</sup>	Hexan <sup>c</sup>
<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 <sup>d</sup>	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 <sup>d</sup>	10 500	98:2	16	2.5
				215 <sup>e</sup>	13 000	98:2	13	2
				475	28 000	98:2	25	4

<sup>a</sup> In den ersten 20 Min. <sup>b</sup> Bei 10% Umsatz. <sup>c</sup> Mol% bezogen auf gebildeten Aldehyd. <sup>d</sup> Zugabe von weiteren 100 mMol. <sup>e</sup> 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 deaktiviert. 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].

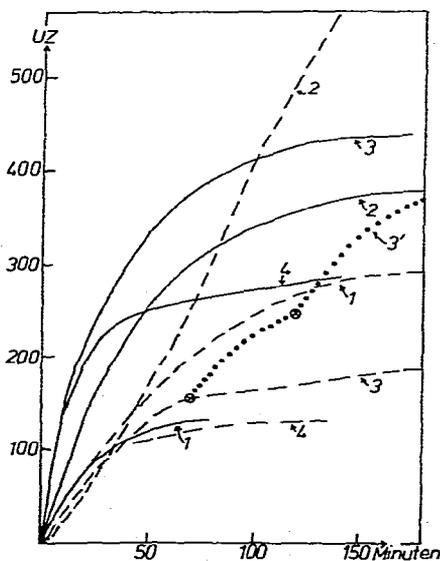
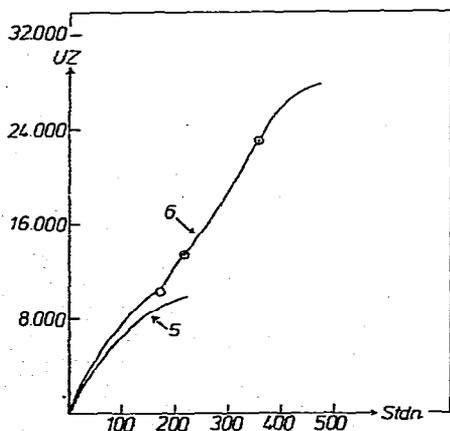


Fig. 2. Zeit-Umsatzkurven der Hydroformylierung von 37.5 ml  $\equiv$  300 mMol 1-Hexen mit 0.025 mMol  $HRhCO(PPh_3)_3$  bei 45°C. 1 atm Gesamtdruck und  $PPh_3 : Ka$  450 : 1. Kurve 5, Ansatz durchhydroformyliert; Kurve 6,  $\circ$   $\equiv$  Zugabe von 100 mMol 1-Hexen.  $\oplus$   $\equiv$  Produkt 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°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  $\oplus$  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 <sup>b</sup>	Hexan <sup>b</sup>
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 <sup>a</sup>	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

<sup>a</sup> Nach  $UZ \sim 150$  wurde entgast, und wieder  $H_2 : CO = 65 : 35$  aufgeben. <sup>b</sup> 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  $UZ/\text{min}$  von  $\sim 1$  entspricht.

Ein wichtiger Effekt des  $\text{PPh}_3$ -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  $\text{H}_2$ -Gas ohne  $\text{PPh}_3$ -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  $\text{PPh}_3$ , 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  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  hergestellt. Gemessen wurde die Gasaufnahme  $-\partial(\text{H}_2 + \text{CO})/\partial t$ . Der Umsatz wurde berechnet nach:  $-\Delta(\text{H}_2 + \text{CO})/2 \Delta t$  ( $\text{ml min}^{-1}$ ) 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.