

Preliminary communication

DAS CLUSTERANION $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ALS KATALYSATOR BEI DER HYDROFORMYLIERUNG VON ETHYLEN UND PROPYLEN

GEORG SÜSS-FINK*

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

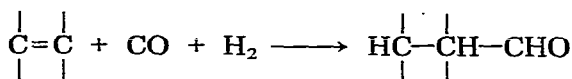
(Eingegangen den 25. April 1980)

Summary

The cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ catalyzes the hydroformylation of ethylene and propylene in dimethylformamide solution at 100°C. In the case of propylene, a remarkably high yield of the unbranched aldehyde is obtained.

Einleitung

Die Hydroformylierung von Olefinen ("Oxosynthese") spielt seit ihrer Entdeckung durch Roelen (1938) als grosstechnisches Verfahren zur Herstellung von Aldehyden eine wichtige Rolle [1].



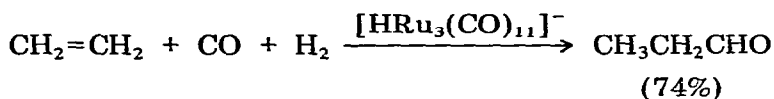
Als Katalysatoren werden dabei fast ausschliesslich Kobaltverbindungen eingesetzt [2], obwohl auch die wegen der hohen Rhodiumpreise nur beschränkt durchgeführten rhodiumkatalysierten Verfahren zunehmend an Bedeutung gewinnen [3]. Von den übrigen als katalytisch aktiv beschriebenen Metallen scheinen nur Eisen und Ruthenium zu reproduzierbaren Ergebnissen zu führen [4]. Während das Anion $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ nur 10^{-6} mal so aktiv ist wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [5], zeigen die Carbonylkomplexe $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [6] und $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ [7] eine dem Dikobaltoctacarbonyl vergleichbare katalytische Aktivität.

Mit dem Ausbau der Chemie der Metallcarbonylcluster hat das Gebiet der homogenen Katalyse neue Impulse erhalten [8–11]. Als Carbonylierungskatalysatoren fanden insbesondere das Clusteranion $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ [12] und das System $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [13] bei der Reppe-Synthese Anwendung. Es lag daher nahe, das kürzlich beschriebene Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ [14, 15] auf seine katalytische Wirkung bei Carbonylierungsreaktionen hin zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussion

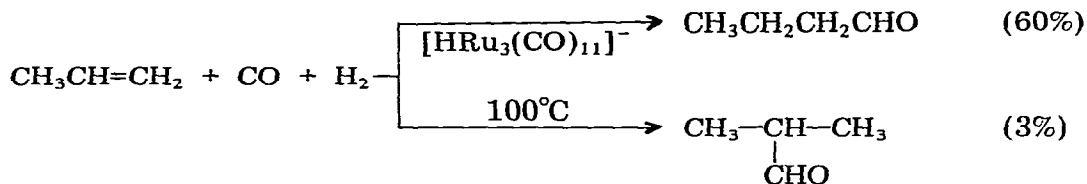
Ethylen und Propylen lassen sich in homogener Phase mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{[HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ als Katalysator bei relativ milden Bedingungen hydroformylieren. Als Lösungsmittel bewährt sich besonders Dimethylformamid (DMF). Die Reaktion von Ethylen verläuft in besserer Ausbeute und wesentlich rascher als die Umsetzung von Propylen; bemerkenswert ist allerdings der hohe Anteil an unverzweigtem Butyraldehyd im Produktgemisch der Propylenhydroformylierung.

Im Fall des Ethylens wurden 13 bar C_2H_4 (Einwaage 2.4 g), 13 bar H_2 und 26 bar CO auf eine Lösung von 150 mg (0.2 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{[HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in 10 ml DMF aufgepresst. Der Reaktor wurde auf 100°C gebracht, wobei der Druck zunächst auf 57 bar anstieg. Nach 270 min war der Druck auf 16 bar abgesunken und blieb dann konstant.



Nach 5 h betrug die Ausbeute an Propionaldehyd ca. 74% (bez. auf Ethylen, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit DMF als Standard bestimmt); durch einmalige Destillation der flüssigen Phase ($25^\circ\text{C}/100$ torr) liessen sich 2.1 g Propionaldehyd isolieren. In der Gasphase waren ausser CO , H_2 und Ethylen auch Spuren von CO_2 und Ethan (gaschromatographisch) nachweisbar.

Im Fall des Propylens betragen die Partialdrucke 10 bar für Propylen (Einwaage 2.6 g), 15 bar für H_2 und 25 bar für CO ; die Lösung enthielt 150 mg (0.2 mmol) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{[HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ in 10 ml DMF. Nach dem Erhitzen auf 100°C stieg der Druck auf 64 bar an, um im Verlauf von etwa 60 h auf 47 bar abzusinken.



Nach dieser Zeit hatten sich ca. 63% des eingesetzten Propylens zu Butyraldehyd umgesetzt (Ausbeute $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit DMF als Standard bestimmt); die einmalige Destillation der flüssigen Phase ($25^\circ\text{C}/100$ torr) ergab 1.5 g Produkt. Während im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur n-Butyraldehyd erkennbar war, erwies die gaschromatographische Analyse des Destillats eine Zusammensetzung von 95.5% n-Butyraldehyd und 4.5% i-Butyraldehyd, entsprechend 60% bzw. 3% Ausbeute. In der Gasphase wurde gaschromatographisch ausser CO , H_2 und Propylen nur eine Spur von CO_2 festgestellt.

In beiden Fällen lag das $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ Anion nach der Reaktion unverändert vor; nach dem Abdestillieren der Aldehyde konnte die Lösung für weitere Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt werden, ohne dass ein Nachlassen der katalytischen Aktivität feststellbar war. Eine Veränderung des Katalysators trat erst ein, wenn beim Abdestillieren der Produkte die Temperatur auf über 60°C anstieg; da diese Lösung aber ebenso wie eine DMF-Lösung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter CO -Druck bei 100°C in eine Lösung von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ übergeht, war auch die ver-

änderte Mischung unter den Hydroformylierungsbedingungen wieder katalytisch aktiv. Das Produkt/Katalysator-Verhältnis betrug 355 für die Ethylenreaktion und 180 für die Propylenreaktion. Der aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und NaBH_4 leicht zugängliche [14] Katalysator $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ bereitet wegen seiner salzartigen Natur keine Trennprobleme bei der Destillation der Produkte.

Experimentelles

Der Katalysator wurde nach Ref. 14 dargestellt. Die Hydroformylierungsreaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in einem Stahlautoklaven (100 ml) der Firma Roth ausgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein JEOL JNM-PMX 60 Spektrometer; die NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung kann mit einer Ungenauigkeit von 10% behaftet sein. Für die gaschromatographischen Analysen stand ein Gerät PACKARD Model 427 zur Verfügung. Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Ich danke Professor Dr. Max Herberhold für Überlassung von Institutsmitteln und anregende Diskussionen.

Literatur

- 1 B. Cornils, Hydroformylation. In: J. Falbe (Ed.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin, 1980.
- 2 J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1970.
- 3 H. Siegel und W. Himmele, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 182.
- 4 Loc. cit. 2, Seiten 15–16.
- 5 N.S. Imyanitow und D.M. Rudkowskii, *Kinet. Katal.*, **8** (1967) 1051.
- 6 G. Braca, G. Sbrana, F. Piacenti und P. Pino, *Chim. Ind. (Milan)*, **52** (1970) 1091.
- 7 D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine und G. Wilkinson, *Nature*, **208** (1965) 1203.
- 8 A.K. Smith und J.M. Basset, *J. Mol. Catal.*, **2** (1977) 299.
- 9 E.L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **84** (1975) 959.
- 10 G. Huttner, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **27** (1979) 261.
- 11 C.U. Pittman und R.C. Ryan, *Chemtech*, **8** (1978) 170.
- 12 A.L. Lapidus, E.Z. Gildenberg und Y.T. Eidus, *Kinet. Katal.*, **16** (1975) 252; E.Z. Gildenberg, V.A. Shvets, A.L. Lapidus, V.B. Kazanskii und Y.G. Eidus, *ibid.*, **16** (1975) 1077; E.Z. Gildenberg und A.L. Lapidus, *ibid.*, **18** (1977) 124.
- 13 H.C. Kang, C.H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 8323; R. Pettit, K. Cann, T. Cole, C.H. Mauldin und W. Slegeir, *Advan. Chem. Ser.*, **173** (1979) 121.
- 14 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und G. Süß, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1356.
- 15 J.B. Keister, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 214.