

Hydroformylierung von Olefinen mit einem neuen Rhodiumcarbonylkomplex des Tribenzylamins*

Von

B. Fell und E. Müller

Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, D-51 Aachen

Mit 4 Abbildungen

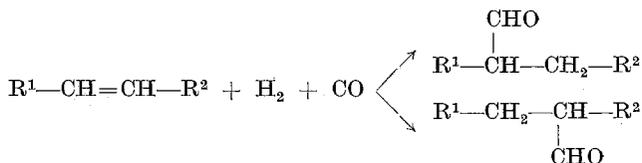
(Eingegangen am 26. April 1972)

Hydroformylation of Olefins with a new Rhodiumcarbonyl Complex of Tribenzylamine

$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ reacts with tribenzylamine and NaBH_4 forming a compound, which was characterized as hydridocarbonyl-tristri(benzylamine)rhodium(I). The complex catalyses the hydroformylation under mild conditions. Thus α -olefins are converted predominantly into linear aldehydes.

$\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ reagiert mit Tribenzylamin und NaBH_4 zu einer Verbindung, die als Tris-tribenzylaminrhodiumcarbonylhydrid charakterisiert wurde. Der Komplex katalysiert die Hydroformylierung bereits unter milden Bedingungen. Aus α -Olefinen werden vorwiegend lineare Aldehyde gebildet.

Bei der 1938 von *Roelen* gefundenen Hydroformylierungsreaktion^{1, 2} wird ein Olefin mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid in Anwesenheit eines Kobaltkatalysators nach



zu Aldehyden umgesetzt. Die Reaktion läuft bei Drucken von 10 bis 300 atü und Temperaturen von 80 bis 200 °C ab.

1956 wurde von *Schiller*³ das Rhodium als Katalysator in die Hydroformylierungsreaktion eingeführt, dessen Aktivität die des Kobalts um mehrere Zehnerpotenzen übertrifft (vgl. z. B.⁴).

* Herrn Prof. Dr. *F. Asinger* in Verehrung zum 65. Geburtstag gewidmet.

Mit Rhodiumcarbonylkatalysatoren liegen die Temperatur- und Druckbedingungen ähnlich wie beim Kobalt.

Führt man die Hydroformylierung bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur mit Rhodium und zusätzlichen Komplexliganden durch, so verändern sich die Eigenschaften des Katalysators durchgreifend.

Die Substitution eines CO-Liganden durch ein tertiäres Phosphin erhöht wegen des geringeren Rückbindungsbeitrages die Elektronendichte am Zentralatom. Dadurch wird umgekehrt der Austausch eines Phosphinliganden durch CO oder der Übergang in einen koordinativ ungesättigten Komplex begünstigt. Eine gesteigerte Elektronendichte am Zentralatom vermehrt den Hydridcharakter des Wasserstoffatoms.

Mit einem Überschuß an tertiärem Phosphin erreicht man, daß die Hydroformylierung ohne Isomerisierung des Olefins verläuft⁵ und daß die Hydroformylierungsgeschwindigkeit für ein α -Olefin viel größer wird als für ein Olefin mit innenständiger Doppelbindung.

Das System eignet sich besonders für Diene, bei denen wegen der sonst vorhandenen Isomerisierung des Olefins und der leichten Hydrierung der Doppelbindung in den intermediär entstehenden α,β -ungesättigten Aldehyden das zweifach hydroformylierte Produkt nicht erhalten werden kann⁶.

Wilkinson et al. untersuchten die katalytischen Eigenschaften dieser Rhodiumphosphinkatalysatoren eingehend⁷⁻¹².

Modifiziert man den Rhodiumkatalysator durch einen Zusatz von tertiärem Amin, z. B. N-Methylpyrrolidin, so gelangt man zu einem System, mit dem bereits bei 70 °C und 150 atü eine einstufige Oxoalkoholsynthese in hoher Ausbeute abläuft¹³. Ein Rhodiumcarbonylkomplex mit N-Methylpyrrolidin konnte nicht in Substanz isoliert werden. Dagegen gelang es uns, einen Komplex des Rhodiumcarbonylhydrids mit Tribenzylamin herzustellen und als Tris-tribenzylaminrhodiumcarbonylhydrid $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TBA})_3]$ zu charakterisieren. Der Komplex katalysiert die Hydroformylierung bereits unter milden Bedingungen.

Herstellung und Eigenschaften von Tris-tribenzylaminrhodiumcarbonylhydrid, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TBA})_3$

Der Triphenylphosphinkomplex $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ wird durch Reduktion mit NaBH_4 aus $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ hergestellt; letztere Verbindung entsteht leicht aus RhCl_3 in Gegenwart von Triphenylphosphin und Formaldehyd in Äthanol⁹.

Eine analoge Umsetzung mit Tribenzylamin führte nicht zum Erfolg, ebensowenig der Versuch, aus $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ mit Tribenzylamin das $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{TBA})_3$ zu erhalten.

Setzt man jedoch $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ gleichzeitig mit einer Lösung von NaBH_4 und Tribenzylamin um, so erhält man direkt in einer Ausbeute von 90% das Tris-tribenzylaminrhodiumcarbonylhydrid. Die gelbe Verbindung löst sich

gutt in Aromaten, nicht in Hexan und schlecht in Äthanol. Sie ist bei Luftzutritt in festem Zustand einige Tage beständig. In Lösung wird sie leicht oxydiert, bleibt aber unter CO/H₂-Atmosphäre stabil. Durch Triphenylphosphin wird das Tribenzylamin verdrängt. In Lösung liegt der Komplex dissoziiert vor:

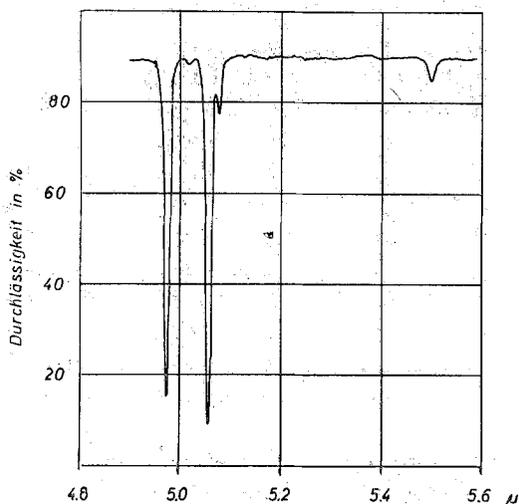


Abb. 1. Infrarotspektrum von $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TBA})_3$ in *p*-Xylol. Konzentration: 5 mMol/l; Schichtdicke: 0,1 mm kompensiert. Gerät: Leitz III G mit Gitter II

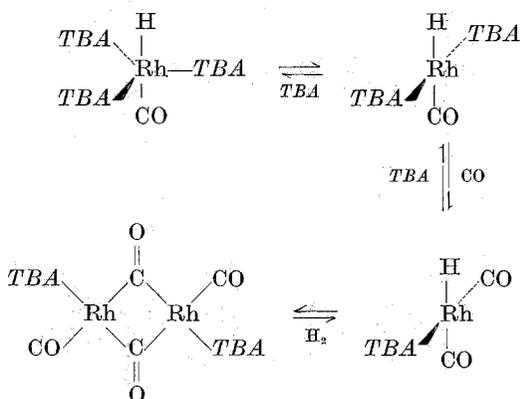
So findet man für das Molekulargewicht nach der kryoskopischen Methode in Benzol einen Wert von 490, der in Anwesenheit eines Mols Tribenzylamin im Überschuß auf 780 steigt und bei einem dreimolaren Überschuß den theoretischen Wert von 994 im Rahmen der Meßgenauigkeit erreicht.

Im Infrarotspektrum zeigt der Komplex zwei starke Absorptionen bei 2010 cm^{-1} bzw. 1970 cm^{-1} . Bei Begasung der Substanz mit Deuterium in *p*-Xylol verschwindet die Bande bei 2010 cm^{-1} ; sie ist also als Rhodiumhydridschwingung anzusehen. Die verbleibende Schwingung bei 1970 cm^{-1} gehört ihrer Lage nach zu einer terminalen Carbonylfunktion.

Reaktionen des Tris-tribenzylaminrhodiumcarbonylhydrids mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Begast man eine Lösung des Komplexes in *p*-Xylol mit Kohlenmonoxid, so wird die ursprüngliche Carbonylfrequenz bei 1970 cm^{-1} zunehmend schwächer, und es erscheint eine Schwingung bei 1795 cm^{-1} . Wechselt man jetzt die Gasatmosphäre gegen H₂ aus, so verschwindet die Bande bei 1795 cm^{-1} wieder zugunsten der Schwingung bei 1970 cm^{-1} .

Im Komplex kommt es also mit Kohlenmonoxid zur Ausbildung von Brückencarbonylfunktionen, der Komplex dimerisiert (vgl. ⁹⁾) und wird der ungeraden Elektronenzahl im Rhodium gerecht:



Hydroformylierung von n-1-Octen mit Tris-tribenzylaminrhodiumcarbonylhydrid als Katalysator

$\text{HRh}(\text{CO})(\text{TBA})_3$ katalysiert die Hydroformylierung von Olefinen bei einem Gesamtdruck von 760 Torr schon bei Raumtemperatur. Diese Bedingungen erlauben es, mit einer relativ einfachen Apparatur den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu verfolgen.

Temperaturabhängigkeit: Die Temperatur wirkt sich auf die Produktzusammensetzung und ganz besonders auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus (s. Tab. 1).

Mit steigender Temperatur erhöht sich das Verhältnis von verzweigtem Aldehyd zu linearem Produkt. Gleichzeitig steigert sich der Anteil an Octan sowie die Menge der durch Isomerisierung entstandenen Octene.

Die Anfangsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung von 1-Octen in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben eine Aktivierungsenergie von 24 kcal/Mol.

Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis H_2/CO

Die Aldehydausbeute der Hydroformylierung von 1-Octen geht bei einem Partialdruckverhältnis $\text{H}_2/\text{CO} = 1,05$ durch ein ausgeprägtes Optimum (s. Tab. 2).

Beim Übergang auf die CO-reichere Seite werden Anteile des Katalysators durch Dimerisierung außer Funktion gesetzt. Auf der H_2 -reicheren Seite steigt zwar die Anfangsgeschwindigkeit (s. Abb. 2), aber durch Konkurrenzreaktionen, wie Hydrierung und Isomerisierung des Olefins, fällt die Aldehydausbeute ab.

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Octen

Temp., °C	Ausbeute g	Ausbeute %	Aldehyde			Menge, g	Octan—Octen-Fraktion				
			No	MO	Zusammensetzung, %*		PH	Zusammensetzung, %			
							Octan	1-Octen	2-Octen	3-Octen	4-Octen
20	1,1	24	93	7	—	2,6	2	97	1	—	—
25	2,0	44	87	12	1	1,8	3	94	3	—	—
30	2,8	62	83	16	1	1,2	7	86	6	1	Spur

Ansatz: 5 ml 1-Octen (32 mMol); 10 ml Benzol; 40 mg $\text{HRhCO}(TBA)_3$ ($= 4 \cdot 10^{-5}$ gAt. Rh).
 Bedingungen: $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}} = 1,0$; $p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{Lösung}} = 735$ Torr; Reaktionsdauer = 12 Stdn.

* No = Nonanal; MO = 2-Methyloctanal; AH = 2-Äthyl-heptanal; PH = 2-Propyl-1-hexanal.

Tabelle 2. Hydroformylierung von 1-Octen in Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis p_{H_2}/p_{CO}

Vers. Nr.	p_{H_2}/p_{CO}	Ausb., %	Aldehyde				Octan Ausb., %**	isom. Octene		
			Zusammensetzung					Ausb., %**	n-1	n-2
No	MO	ÄH	PH*							
2/1	0,9	32	83	17			0,5	0,5		
2/2	0,95	47	85	15			1,5	1,5		
2/3	0,98	60	85	14	0,8		2,0	2,1		
2/4	1,0	64	87	12	1,0		3,1	2,9	0,2	
2/5	1,02	76	87	12	1,2		5,0	3,5	0,4	
2/6	1,05	78	86	13	1,8		7,0	5,0	0,7	
2/7	1,1	61	84	14	2,4	0,2	10,0	6,2	1,0	0,2

Ansatz: 5 ml 1-Octen (32 mMol), 10 ml Benzol, 40 mg $HRh(CO)(TBA)_3$ (0,04 mMol).

Bedingungen: p_{H_2}/p_{CO} = Parameter; $p_{H_2} + p_{CO} = 700$ Torr; Reaktions-temp. 25°C; Reaktionsdauer 24 Stdn.

* Siehe Anmerkung zu Tab. 1.

** Ausbeute bezogen auf das jeweils eingesetzte Octen.

† n-1 = 1-Octen, n-2 = 2-Octen, n-3 = 3-Octen.

Einfluß weiterer Parameter

Bei konstanter Olefinkonzentration ist die Hydroformylierungsgeschwindigkeit der Katalysatorkonzentration im Bereich von 2,5 bis 20 mMol/l proportional. Gleichlaufend erhöht sich der Anteil des Linearproduktes in der Aldehydfraktion von 79 auf 93%. Bei kleinen Olefinkonzentrationen (in der Größenordnung der Katalysatorkonzentration) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Olefinkonzentration, nähert sich aber bei größeren Konzentrationen einem konstanten Wert.

Eine Steigerung des Gesamtdruckes erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus dem untersuchten Bereich von 600 bis 900 Torr extrapoliert man auf eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 3,5 atm. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung geht durch einen Zusatz von Tribenzylamin stark zurück (s. Abb. 3); dies gibt zu erkennen, daß im Katalysatorsystem der dissoziierte Komplex $HRh(CO)(TBA)_2$ aktiv beteiligt ist, dessen Konzentration durch einen Zusatz von Tribenzylamin zurückgedrängt wird.

Ein Zusatz von polaren Lösungsmitteln verringert ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir führen das auf die in polaren Lösungsmitteln erhöhte Löslichkeit des CO zurück, durch welche das H_2/CO -Konzentrationsverhältnis in der Lösung verringert wird.

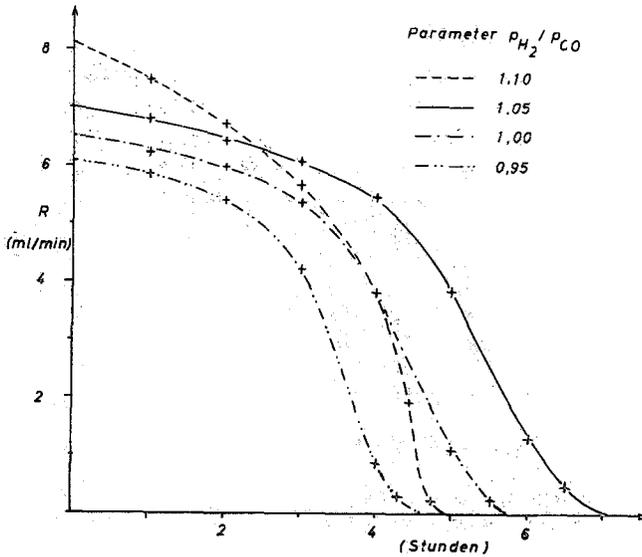


Abb. 2. Hydroformylierung von 1-Octen. Gasaufnahme­geschwindigkeit R als Funktion der Zeit mit dem Partialdruckverhältnis als Parameter. Ansatz: 40 mg $HRh(CO)(TBA)_3$, 10 ml 1-Octen, 10 ml Benzol. Bedingungen: 25 °C; $p_{H_2} + p_{CO} = 700$ Torr

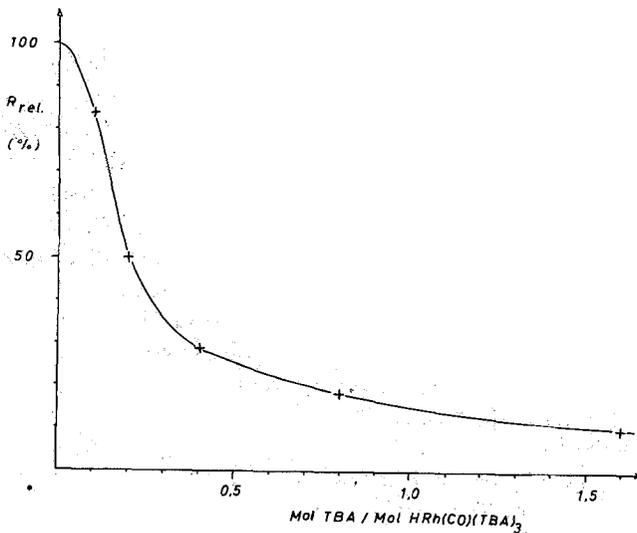


Abb. 3. Hydroformylierung von 1-Octen. Relative Reaktionsgeschwindigkeit $R_{rel.}$ als Funktion eines Überschusses von Tribenzylamin. Ansatz: 20 mg $HRh(CO)(TBA)_3$, 5 ml 1-Octen, 5 ml Benzol. Bedingungen: 25 °C; $p_{H_2} + p_{CO} = 700$ Torr; $p_{H_2}/p_{CO} = 1,0$

Hydroformylierungsgeschwindigkeiten verschiedener Olefine

In Tab. 3 sind die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Olefine wiedergegeben.

Tabelle 3. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten typischer Olefine

Vers. Nr.	Olefin	Relative Reaktionsgeschw. Gasaufnahme (ml/min)
3/1	1-Penten	6,5
3/2	1-Hexen	6,7
3/3	1-Hepten	6,9
3/4	1-Octen	6,8
3/5	2- <i>cis</i> -Penten	0,7
3/6	2- <i>trans</i> -Penten	0,3
3/7	2- <i>cis</i> -Octen	0,8
3/8	2- <i>trans</i> -Octen	0,3
3/9	2-Methyl-2-buten	0,1
3/10	Cyclohexen	0,1
3/11	2,3-Dimethyl-2-buten	0

Konstante Bedingungen: Olefinkonzentration 3,2 Mol/l Benzol; Lösungsvolumen = 10 ml; 20 mg $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TBA})_3$; 25 °C; $p_{\text{H}_2} : p_{\text{CO}} = 1,05$; $p_{\text{gesamt}} = 730$ Torr.

Die experimentell gefundene Reihenfolge in der Reaktionsgeschwindigkeit der Olefine weist eindeutig auf sterische Effekte hin. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der α -Olefine liegen um den Faktor 10 höher als die der innenständigen *cis*-Olefine. Bei *trans*-Olefinen ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter verringert, weil bei der Reaktion selbst der Angriff des Komplexes an die Doppelbindung von beiden Seiten erschwert ist. Methylverzweigte Doppelbindungen bilden nur noch ganz schwache π -Komplexe aus und verhindern so eine Weiterreaktion.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Herstellung von Tribenzylaminrhodiumcarbonylhydrid

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, N_2 -Zuleitung und Teflonmagnetrührer wird eine Lösung von 400 mg (1,03 mMol) Rhodiumcarbonylchlorid¹⁴ in 100 ml absol. Äthanol vorgelegt. Der mit Druckausgleich ausgestattete Tropftrichter wird mit einer Lösung von 3,0 g (10,9 mMol) Tribenzylamin und 60 mg (1,6 mMol) NaBH_4 in 50 ml Äthanol beschickt.

Die Apparatur wird unter N_2 gesetzt und vorsichtig durch Anlegen eines leichten Vakuums und erneutes Belüften mit N_2 ausgegast.

In einem Wasserbad von 20 °C läßt man unter kräftigem Rühren im Verlauf von 2 Stdn. die Amin/ NaBH_4 -Lösung zu dem Rhodiumcarbonylchlorid tropfen. Es fällt ein gelber Niederschlag aus; gegen Ende der Reaktion verschwindet die Farbe des Carbonylchlorids völlig.

Nach weiterem 2stdg. Rühren ersetzt man den Tropftrichter durch eine Glasfritte mit beidseitigen Glasschliffen. Durch Neigen der Apparatur befördert man die Reaktionsmischung in die Glasfritte und trennt die äthanol. Lösung ab. Der gelbe Niederschlag wird mit 50—70 ml Äthanol

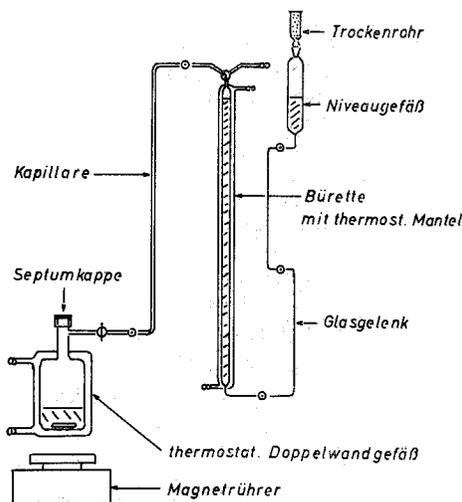


Abb. 4. Versuchsapparatur

zurückgespült, nochmals durchgerührt und das Äthanol wie vorher abgetrennt. Im Stickstoffstrom wird das $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TBA})_3$ getrocknet; Ausb. 1,85 g (1,86 mMol) entspr. 90% d. Th.

$\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{ORh}$. Ber. C 77,3, H 6,49, N 4,23, Rh 10,35, Hydrid 0,100.
Gef. C 77,5, H 6,47, N 4,08, Rh 10,40, Hydrid 0,091.

Durchführung der Hydroformylierung bei Normaldruck

Die für die Versuche verwendete Apparatur (s. Abb. 4) bestand aus einem thermostatierten Doppelwandgefäß mit Teflonmagnetrührer, Septumverschluß und absperrbarer Kapillarleitung zu einer thermostatierten Glasbürette. Der Katalysator wurde in fester Form in das N_2 -gespülte Reaktionsgefäß gebracht. Nach dem Evakuieren wurde mit dem Reaktionsgas gespült und das Lösungsmittel durch die Septumkappe mit einer Injektionsspritze in das Reaktionsgefäß gebracht. Die Zugabe des Olefins erfolgte auf dieselbe Weise. Mit dem Hahn an der Kapillarleitung wurde die Verbindung zur Glasbürette jeweils nur kurzzeitig hergestellt. Durch den Gasverbrauch im Reaktionsgefäß konnte so sichergestellt werden, daß die Strömungsgeschwindigkeit zum Reaktionsgefäß einen Dampftransport in die Glasbürette verhinderte.

Durch die Septumkappe war die Möglichkeit gegeben, während einer Reaktion mit einer Injektionsspritze Proben zu ziehen. Als Sperrflüssigkeit wurde in der Glasbürette normalerweise getrocknetes Benzol verwendet. Bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit wurde das Benzol durch Quecksilber ersetzt.

Für die Analyse der Proben war es erforderlich, den Katalysator bei tiefen Temperaturen abzutrennen. Das wurde durch eine Vakuumdestillation im geschlossenen System bei minimalem Substanzverlust erreicht. Die katalysatorhaltige Lösung wurde dabei in einem Destilliergefäß auf -78°C abgekühlt und die Vorlage nach dem Evakuieren auf 0,5 Torr und dem Absperrern der Vakuumleitung auf -78°C abgekühlt. Beim Erwärmen des Destillationsgefäßes auf Raumtemp. sammelten sich in der Vorlage das Lösungsmittel sowie die empfindlichen Olefine, während für die Aldehyde die Temp. des Destillationsgefäßes auf 35 bis 40°C gesteigert werden mußte.

Die Octan—Octen-Anteile wurden vor der GC-Analyse mit einem präparativen Gaschromatograph vom Benzol und den Aldehyden abgetrennt. Durch den Vergleich mit Testgemischen wurde sichergestellt, daß die unterschiedlichen Retentionszeiten des Octans und der einzelnen Octene keine Selektion verursachten.

Literatur

- ¹ O. Roelen, D.R.-Pat. 849 548 (1938), Chem. Zbl. **1953**, 927; US-Pat. 2 327 060 (1943), Chem. Abstr. **38**, 550 (1944); Belg. Pat. 436 625 (1939), Chem. Zbl. **1941**, I, 1354; Fr. Pat. 860 289 (1939), Chem. Zbl. **1941**, II, 536.
- ² O. Roelen, Angew. Chem. A **60**, 213 (1948).
- ³ G. Schiller, D.B.-Pat. 953 605 vom 6. Dez. 1956 (Chem. Verwertungsges. Oberhausen); Chem. Abstr. **53**, 11 226 (1959).
- ⁴ B. Heil und G. Marko, Chem. Ber. **101**, 2209 (1968).
- ⁵ B. Fell, W. Rupilius und F. Asinger, Tetrahedron Letters **1968**, 3261; vgl. auch W. Rupilius, Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1969.
- ⁶ B. Fell und W. Rupilius, Tetrahedron Letters **1969**, 2731; vgl. auch W. Boll, Dissertation Techn. Hochschule Aachen, voraussichtlich 1972.
- ⁷ G. Wilkinson, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 5055.
- ⁸ D. Evans, I. A. Osborn und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 3133.
- ⁹ D. Evans, G. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 2660.
- ¹⁰ C. K. Brown und G. Wilkinson, Tetrahedron Letters **1969**, 1725.
- ¹¹ G. Yagupsky, C. K. Brown und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1970**, 1392.
- ¹² M. Yagupsky, C. K. Brown, C. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A **1970**, 537.
- ¹³ B. Fell und A. Geurts, Chem. Ing. Techn., im Druck; vgl. auch A. Geurts, Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1970.
- ¹⁴ K. S. Brenner, E. O. Fischer, H. P. Fritz und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **96**, 2632 (1963).