

ZUR FRAGE DER ISOMERENBILDUNG BEI DER HYDROFORMYLIERUNG HÖHERMOLEKULARER OLEFINE MIT KOMPLEXEN KOBALT- UND RHODIUMKATALYSATOREN

Bernhard Fell, Wolfgang Rupilius und Friedrich Asinger
Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule Aachen

(Received in Germany 24 February 1968; received in UK for publication 22 April 1968)

Bei der durch Kobalt- oder Rhodiumverbindungen katalysierten Hydroformylierung von Olefinen findet während der Reaktion eine Isomerisierung der Doppelbindung statt, so daß ein aus praktisch allen theoretisch möglichen Stellungsisomeren bestehendes Aldehyd- bzw. Alkoholgemisch gebildet wird, auch wenn man von Olefinen mit definierter Lage der Doppelbindung ausgeht¹⁻³). Die Bildung verzweigter Isomere ist wesentlich stärker ausgeprägt bei Verwendung von Rhodiumkatalysatoren als bei Kobaltkatalysatoren.

Bei letzteren bilden sich unabhängig davon, ob man von α -Olefinen oder Olefingemischen mit verschiedener Stellung der Doppelbindung ausgeht, praktisch immer etwa 60 % unverzweigte Aldehyde, während der Rest Isomeregemische darstellt, bei denen die Formylgruppe über die C-Kette so verteilt ist, daß Isomere in umso geringerer Konzentration vorhanden sind, je weiter die funktionelle Gruppe gegen die Mitte des Moleküls vorrückt. Mit Rhodium als Katalysator erhält man dagegen unter vergleichbaren Bedingungen aus α -Olefinen etwa 40 % und aus innenständigen Olefinen noch erheblich weniger unverzweigte Aldehyde bzw. Alkohole.

Diese Isomerenbildung ist nur geringfügig durch die allgemeinen Reaktionsbedingungen beeinflussbar. Tiefere Temperaturen bei der Hydroformylierung eines Olefins begünstigen z.B. die Bildung der dem eingesetzten Olefinisomeren direkt entsprechenden Aldehyde, drängen also die Bindungsisomerisierung etwas zurück. Die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung zeigt eine deutlichere Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung als die kobaltkatalysierte Reaktion.

Stärker als die Reaktionsbedingungen wirkt sich ein Zusatz von tertiären Alkylphosphinen auf die Isomerenbildung aus. Dieser bereits aus der Literatur⁴) bekannte, bisher nur beim Kobalt und anhand von niedrigmolekularen Olefinen studierte Effekt wurde von uns auch bei höhermolekularen Olefinen bestätigt. So erhält man, ausgehend von trans-n-Octen-4 in Gegenwart von 25 Mol-% Tricyclohexylphosphin, bez. auf Olefin, bei der Hydroformylierung und anschließender Hydrierung des Aldehyds etwa 80 % unverzweigten Nonanols

während ohne Cokatalysator mit nur 55-60 % unverzweigtem Alkohol gerechnet werden kann. Das gleiche gilt auch für Octen-(1), wie die Tabelle 1 ausweist.

TABELLE 1

Isomerenbildung bei der kobaltcarbonyl-katalysierten Hydroformylierung stellungsisomerer n-Octene in Gegenwart von tertiären Phosphinen^{*)}

Vers. Nr.	n-Octen-	PR ₃ ^{**)} [Mol-%]	Zusammensetzung des C ₉ -Aldehyd- bzw. Alkoholgemisches in [%]			
			n-Nonanal	α-Methyl- n-octanal	α-Äthyl- n-heptanal	α-Propyl- n-hexanal
1/1	-(1)	-	65	22	7	6
/2	-(1)	12.5	76	13	7	4
/3	-(1)	25	80	12	4	4
/4	trans- (4)	-	55	22	11	12
/5	trans- (4)	12.5	72	12	8	8
/6	trans- (4)	25	78	10	6	6

*) Konstante Versuchsbedingungen: 150°C; 200 at Kaltdruck CO+H₂ (1:1); Ansatz: 0.33 Mol (38 g) Octen, 2.5 Mol-% Co₂(CO)₈, 100 ccm Benzol; Phosphin- und Katalysatormenge bez. auf Olefin; 0.5 l-Schüttelautoklav; Ausbeute 80-85 % d.Th. Aldehyd-Alkoholgemisch

***) Tricyclohexylphosphin

Bei der durch Rhodium katalysierten Reaktion wirkt dagegen, wie wir jetzt fanden, ein Zusatz von Trialkylphosphinen in bestimmter Konzentration vollständig hemmend auf die Bindungsisomerisierung, ohne die Hydroformylierung zu unterbinden. Dadurch kommt es nur noch zur Bildung des dem jeweiligen Olefinisomeren direkt entsprechenden Hydroformylierungsproduktes (vgl. Tabelle 2).

TABELLE 2

Isomerenbildung bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung
 stellungsisomerer n-Octene in Gegenwart von tertiären Phosphinen *)

Vers. Nr.	n-Octen-	PR ₃ [Mol-%]	Temp. [°C]	Zusammensetzung des C ₉ -Aldehyd- bzw. Alkoholgemisches in [%]			
				n-Nonanal	α-Methyl- n-octanal	α-Äthyl- n-heptanal.	α-Propyl- n-hexanal
2/1	-(1)	-	100	52	40	5	3
/2	-(1)	10	140	59	40	1	-
/3	trans-	-(4)	100	4	23	28	45
/4	trans-	-(4)	140	-	< 0.5	1	99

*) Konstante Versuchsbedingungen: 200 at Kaltdruck CO+H₂ (1:1);
 Ansatz: 0.33 Mol (38 g) Octen, 0.1 Mol-% Rh₂O₃, 100 ccm Benzol;
 Katalysator- und Phosphinmenge, bez. auf Olefin; 0.5 l-Schüttel-
 autoklav; Ausbeute > 90 % d.Th. Aldehyd-Alkoholgemisch

***) Tricyclohexylphosphin bei Vers. 2/2 u. Tri-n-butylphosphin bei Vers. 2/4

Die Unterdrückung der Doppelbindungsisomerisierung bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung durch Trialkylphosphine geht auch sehr deutlich aus Versuchen hervor, bei denen n-Octen-(1) einmal durch den aktiven Rhodiumcarbonyl-Katalysator allein und einmal durch ein Rhodiumcarbonyl-Trialkylphosphin-Gemisch einer reinen Doppelbindungsisomerisierung unterworfen wurde.

Hierzu wurde in einem 0.5 l-Autoklaven aus 0.1 g Rh₂O₃ bzw. 0.1 g Rh₂O₃ und 10 g Tri-n-butylphosphin sowie jeweils 200 ccm Hexan als Lösungsmittel durch fünfständiges Erhitzen auf 150°C bei einem Kaltdruck von 200 at CO+H₂ (1:1) eine Lösung des aktiven Rhodiumcarbonyl-Katalysators hergestellt. Nach dem Abkühlen und Entspannen des Autoklaven wurde noch mehrmals mit Kohlenoxid zur Entfernung letzter Reste von Wasserstoff gespült, 20 g n-Octen-(1) zur Katalysatorlösung gegeben und nach dem Aufpressen von 100 at CO 4 Stdn. auf 140°C erhitzt. Das Octen wurde destillativ zurückgewonnen und gaschromatographisch auf Stellungsisomere untersucht. Die Ergebnisse der Versuche zeigt die Tabelle 3.

TABELLE 3

Doppelbindungsisomerisierung von n-Octen-(1) durch einen Rhodiumcarbonyl-Katalysator allein und in Gegenwart von Tri-n-butylphosphin *)

Vers. Nr.	Katalysator	Zusammensetzung des isomerisierten n-Octens [%]									
		-(1)	cis-(2)	trans-(2)	Summe	cis-(3)	trans-(3)	Summe	cis-(4)	trans-(4)	Summe
3/1	Rh ₂ O ₃	1	10	29	<u>39</u>	7	28	<u>35</u>	5	19	<u>24</u>
/2	Rh ₂ O ₃ + PR ₃	94	2	4	<u>6</u>	-	-	-	-	-	-

*) bzgl. der Versuchsbedingungen und der Versuchsdurchführung vgl. den vorhergehenden Text.

Während unter den angegebenen Bedingungen der Rhodiumcarbonyl-Katalysator allein n-Octen-(1) in das thermodynamisch stabile Gleichgewichtsgemisch der Stellungs- und Konfigurationsisomeren überführt, unterdrückt der Zusatz einer größeren Menge an Trialkylphosphin die Doppelbindungsisomerisierung im Olefin nahezu vollständig. Ähnliche Ergebnisse erhielten Wilkinson und Mitarbb.⁵⁾ auch bei der homogen katalysierten Hydrierung von Olefinen.

Für eine "isomerisierungsfreie" Hydroformylierung mit dem Rhodium-Trialkylphosphin-Katalysator ist die Einhaltung eines bestimmten, u.a. von der Reaktionstemperatur und dem Olefintyp abhängigen minimalen Trialkylphosphin-Rhodium-Verhältnisses erforderlich. Dies geht aus den in Tabelle 4 zusammengefaßten Hydroformylierungsversuchen mit cis-Buten-(2) unter Verwendung von Rhodium(III)-oxid als Katalysator und steigenden Mengen an Tributylphosphin deutlich hervor.

TABELLE 4

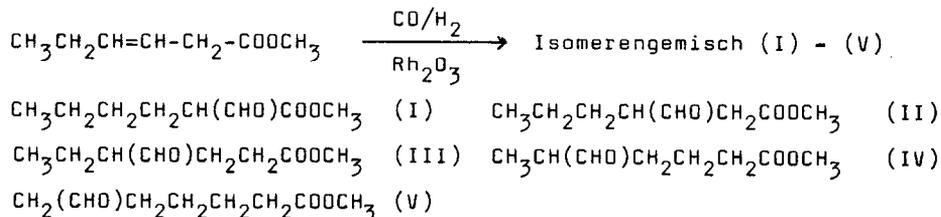
Einfluß des Trialkylphosphin-Rhodium-Verhältnisses auf die Isomerenbildung bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von cis-Buten-(2) *)

Vers. Nr.	Katalysator	Mol-Verh.	Reakt.-temp. [°C]	n-Valeraldehyd [%]	iso-Valeraldehyd [%]
		$\frac{\text{PR}_3}{\text{Rh}_2\text{O}_3}$			
4/1	Rh_2O_3	-	100	49	51
/2	$\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{PR}_3^{**}$	32	130	22	78
/3	$\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{PR}_3^{**}$	62	130	1	99
/4	$\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{PR}_3^{**}$	124	130	0	100

*) Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz 0,45 Mol (25 g) cis-Buten-(2), 0,09 Mol-% (0,1 g) Rh_2O_3 , 200 ml Pentan; 200 at Kaltdruck $\text{CO} + \text{H}_2$ (1:1); Aldehydausbeute 90-95 %; 0,5-1-Schüttelautoklav

**) Tri-n-butylphosphin

Auch bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung eines ungesättigten Esters läßt sich durch einen Trialkylphosphinzusatz eine isomerisierungsfreie Umsetzung erreichen. In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse von Hydroformylierungsversuchen mit zwei stellungsisomeren n-Hexensäuremethylestern unter Verwendung von Rhodium(III)-oxid allein und in Kombination mit Tri-n-butylphosphin zusammengefaßt. Bei der Reaktion mit Rhodium(III)-oxid als Katalysator allein werden alle fünf theoretisch möglichen stellungsisomeren Formylcapronsäuremethylester gebildet:



Ein Trialkylphosphinzusatz unterdrückt die Isomerisierungsreaktion praktisch vollständig, so daß durch Hydroformylierung des n-Hexen-(3)-säure-(1)-methylesters z.B. nur die Formylcapronsäuremethylester (II) und (III) und bei der Reaktion mit n-Hexen-(5)-säure-(1)-methylester nur die Isomere (IV) und (V) gebildet werden.

TABELLE 5

Isomerenbildung bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung stellungs-
isomerer n-Hexensäureester ohne und mit Trialkylphosphinen als Kokataly-
sator *)

Vers. Nr.	n-Hexen-(x)- säure-(1)- methylester	Reakt.- temp. [°C]	Kataly- sator	Zusammensetzung d.Reakt.-produktes [%]				
				I	II	III	IV	V
5/1	n-Hexen-(3)-	120	Rh ₂ O ₃	1	36	28	28	8
/2	n-Hexen-(3)-	160	Rh ₂ O ₃ + PR ₃ **)	-	66	34	-	-
/3	n-Hexen-(3)-	120	Rh ₂ O ₃ + PR ₃ ***)	1	66	32	1	-
/4	n-Hexen-(5)-	120	Rh ₂ O ₃	Spur	3	12	41	44
/5	n-Hexen-(5)-	160	Rh ₂ O ₃ + PR ₃ **)	-	-	-	39	61

*) Konstante Versuchsbedingungen: Ansatz 43 g (0.33 Mol) Hexensäuremethyl-
ester, 0.24 Mol-% (0.2 g) Rh₂O₃, 7.7 Mol-% PR₃ (Mol-Verh. PR₃/Rh₂O₃ = 30),
200 at Kaltdruck Co+H₂ (1:1), 200 ccm Benzol als Lösungsmittel;
0.5-l-Schüttelautoklav; Ausbeute an Formylcapronsäureestern > 90 %

***) PR₃ = Tri-n-butylphosphin

****) PR₃ = Tricyclohexylphosphin

Wir führen unsere Untersuchungen, insbesondere im Hinblick auf eine prakti-
sche Nutzenanwendung der isomerisierungsfreien Hydroformylierung weiter.

LITERATUR

- 1) F. Asinger, Chemie und Technologie der Monoolefine (S. 650 ff.),
Akademie-Verlag Berlin 1957.
- 2) F. Asinger und O. Berg, Chem. Ber. 88, 445 (1955).
- 3) J. Falbe und H. Huppel, Brennstoff-Chem. 48, 46 (1967).
- 4) vgl. z.B. DAS 1 186 455 20.7.61/4.2.65, Shell Internationale Research
Maatschappij N.V., Den Haag (Erfinder: L.G. Cannell, L.H. Slauch und
R.D. Mullineaux), C.A. 62, 16054 f (1965).
- 5) P.S. Hallman, D. Evans, J.A. Osborn und G. Wilkinson, Chem. Commun. 1967,
305.