

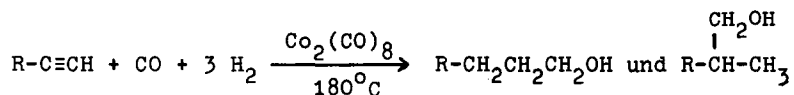
HYDROFORMYLIERUNG VON ALKINEN  
MIT RHODIUMCARBONYL-TRIPHENYLPHOSPHIN-KOMPLEXKATALYSATOREN

B. Fell und M. Beutler

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie, Technische Hochschule Aachen

(Received in Germany 2 June 1972; received in UK for publication 10 July 1972)

Alkine reagieren bei der kobalt- bzw. rhodiumkatalysierten Hydroformylierung sehr träge, obwohl sie ein höheres chemisches Potential besitzen als die entsprechenden Olefine. So erhielten H. Greenfield und Mitarbb.<sup>1</sup> bei Versuchen zur Hydroformylierung von Pentin-(1) mit Dikobaltoctacarbonyl als Katalysator ein Gemisch aus n-Hexanol und 2-Methylpentanol mit einer Gesamtausbeute von 11.5 % (R=n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-):



Auch bei Verwendung von Tris-(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid((PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhCl) als Katalysator konnte aus Hexin-(1) nur in 15 proz. Ausbeute ein Gemisch von n-Heptanol und 2-Methylhexanol erhalten werden<sup>2</sup>. Allerdings wiesen C. K. Brown und Mitarbb.<sup>3</sup> kürzlich darauf hin, daß n-Hexin-(1) mit HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> als Katalysator und in geschmolzenem Triphenylphosphin als Lösungsmittel - also in Gegenwart eines sehr großen Überschusses des kokatalytisch wirksamen Komplexliganden Triphenylphosphin - nach längerer Reaktionszeit praktisch vollständig zu Heptanal und 2-Methylhexanal hydroformyliert werden konnte.

Wir fanden nun, daß die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Alkinen zu Monoaldehyden auch mit einem erheblich geringeren Triphenylphosphinüberschuß sehr leicht zu bewerkstelligen ist. Im Falle von Alkinen mit innenstehender Dreifachbindung wirkt sich ein Triphenylphosphinüberschuß über ein Rhodium-Phosphin-Verhältnis von 1:3 hinaus sogar hemmend auf die Reaktion aus. In der Tabelle sind die Ergebnisse von Hydroformylierungsversuchen mit Butin-(1) und Butin-(2) zusammengefaßt.

Tabelle Hydroformylierung von Butin-(1) und Butin-(2) mit Rhodiumcarbonyl-Triphenylphosphin-Komplekxkatalysatoren

Vers. Nr.	Butin-	Rh/PPh <sub>3</sub> -Verhältnis	n-Pentanal %	2-Methylbutanal %	Gesamtausbeute % <sup>+) )</sup>
1	-(1)	1 : 0	0	0	0
2	-(1)	1 : 10	47	18	65
3	-(1)	1 : 30	67	22	89
4	-(1)	1 : 50	68	22	90
5	-(1)	1 : 70	66	22	88
6	-(2)	1 : 0	0	0	0
7	-(2)	1 : 3 <sup>++)</sup>	0	75	75
8	-(2)	1 : 5	0	65	65
9	-(2)	1 : 10	0	59	59
10	-(2)	1 : 50	0	37	37
11	-(2)	1 : 90	0	23	23
12	-(2)	1 : 180	0	13	13

Versuchsbedingungen: 130°C, 170-220 at, CO/H<sub>2</sub> = 1/1, 2 Stdn. Reaktionszeit; Ansatz: 20 g (370 mMol) Butin, 0.25 Mol-% Rhodium (als Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 100 ccm Toluol als Lösungsmittel; 0.5 l-Hubrührautoklav

+ ) Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Butin;

++) HRh(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> als Katalysator eingesetzt

Die Versuchsergebnisse in der Tabelle zeigen, daß unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen mit Rhodium allein weder Butin-(1) noch Butin-(2) hydroformyliert werden können. Während für das Alkin mit innenstehender Dreifachbindung ein Rhodium-Phosphin-Verhältnis von 1:3 optimal ist, und ein weiterer Zusatz des tertiären Phosphins die Reaktionsgeschwindigkeit sogar stark zurückdrängt, verläuft die Hydroformylierung des 1-Alkins am besten bei Einhaltung eines Rhodium-Phosphin-Verhältnisses von 1:30. Eine weitere Erhöhung des Phosphinüberschusses ist ohne Wirkung. Das unterschiedliche Verhalten der stellungsisomeren Alkine dürfte auf ihre unterschiedlich große Tendenz zur Bildung stabiler und damit katalytisch weniger wirksamer Zwischenstufen mit dem Rhodiumcarbonyl-Katalysator zurückzuführen sein.

Erwähnt sei noch, daß bei höheren Reaktionstemperaturen die Hydroformylierung der Alkine unkontrolliert heftig verläuft.

#### Literatur

- 1) H. Greenfield, J. H. Wotiz und I. Wender, J. org. Chem., 22, 542 (1957)
- 2) F. H. Jardine, J. A. Osborn, G. Wilkinson und J. F. Young, Chem. and Ind., 1965, 560
- 3) C. K. Brown, D. Georgiou und G. Wilkinson, J. chem. Soc. (A), 1971, 3120