

HYDROFORMYLIERUNG VON α -PINEN

Walter Himmele und Hardo Siegel

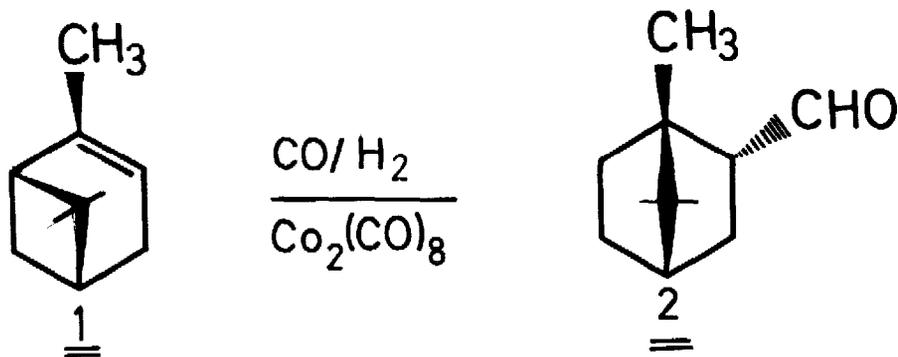
BASF Aktiengesellschaft - Hauptlaboratorium

6700 Ludwigshafen am Rhein

(Received in Germany 30 January 1976; received in UK for publication 16 February 1976)

Die Hydroformylierung von α -Pinen mit Cobaltkatalysatoren wurde bereits mehrfach beschrieben^{1,2} Als Reaktionsprodukte konnten Kohlenwasserstoffe, gesättigte und ungesättigte Aldehyde sowie hochsiedende Kondensationsprodukte nachgewiesen werden³ Eindeutige Strukturbeweise der erhaltenen Verbindungen erfolgten jedoch nicht

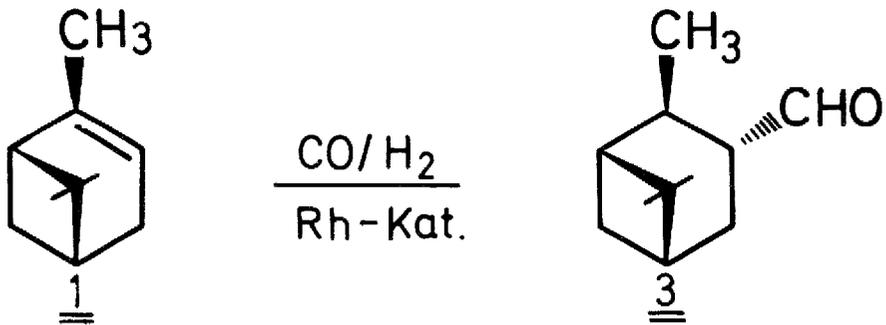
Mit 0,2 - 0,5 % $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator erhielten wir bei 200 - 300 bar $\text{CO}/\text{H}_2 = 1.1$ und 110 - 120°C bei der Hydroformylierung von (-)- α -Pinen (1) als Hauptprodukt (-)-2-Formylbornan (2).



Die Umlagerung vom Pinan- zum Bornangerüst unter den Bedingungen der Hydroformylierung wird wahrscheinlich durch den aciden Cobaltcarbonylwasserstoff $\text{HCo}(\text{CO})_4$, den eigentlichen Katalysator der Reaktion⁴, herbeigeführt. Analog entsteht aus (+)- α -Pinen durch Hydroformylierung mit Cobaltkatalysatoren das zu 2 enantiomere (+)-2-Formylbornan

Ganz anders verläuft die Hydroformylierung von α -Pinen mit Rhodiumkatalysatoren⁵

Mit 50 - 150 ppm Rh als Katalysator erhält man bei 300 - 700 bar CO/H₂ und 70 - 110°C aus (-)- α -Pinen als Hauptprodukt (+)-3-Formylpinan 3



Als Nebenprodukte entstehen die beiden isomeren 10-Formylpinane (4 und 5)
 Die Bildung dieser Nebenprodukte ist stark abhängig von den Reaktionsparametern Druck und Temperatur sowie vom Mischungsverhältnis Kohlenmonoxid zu Wasserstoff

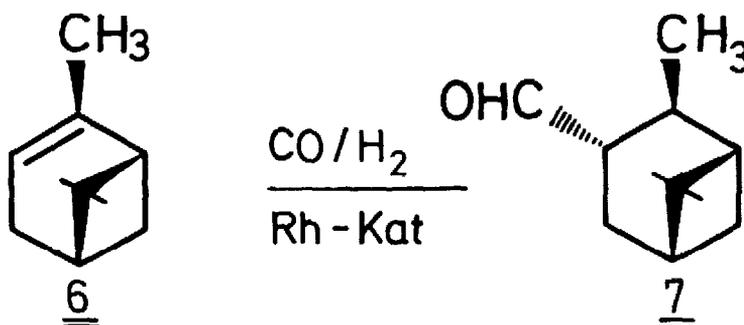


Druck [bar]	Temperatur [°C]	CO/H ₂	3-Formylpinan (<u>3</u>)
			Σ isomere Aldehyde (<u>4</u> und <u>5</u>)
300	100	50.50	1,3 . 1
650	100	50.50	3,0 . 1
650	70	50.50	8,0 . 1
650	100	70.30	4,2 . 1

Die Tabelle zeigt, daß ein hoher Kohlenoxidpartialdruck und eine tiefe Temperatur die Bildung von 3-Formylpinan begünstigen

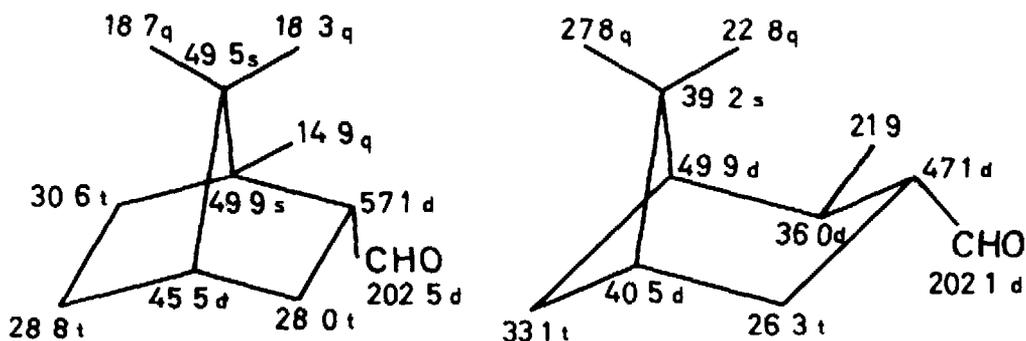
Die Isomeren 4 und 5 können auch durch Hydroformylierung von β -Pinen mit Rhodiumkatalysatoren erhalten werden. Bei tiefer Temperatur und hohem Druck wird dabei bevorzugt das Isomere 5 gebildet. Die Hydroformylierung von β -Pinen verläuft mit wesentlich geringerer Reaktionsgeschwindigkeit als die von α -Pinen.

Analog erhält man durch Hydroformylierung von (+)- α -Pinen (6) mit Rhodiumkatalysatoren als Hauptprodukt (-)-3-Formylpinan (7).



Die Strukturbeweise für die erhaltenen Hydroformylierungsprodukte stützen sich vor allem auf Daten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektren von (+)-2-Formylbornan und (-)-3-Formylpinan sind im folgenden Bild zusammengefaßt.



(+)-2-Formylbornan

(-)-3-Formylpinan

Für die Diskussion der NMR-Spektren danken wir den Herren Dr. W. Bremser und A. Hardt.

Literaturverzeichnis

- 1 Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie",
VII/1 S 60 (1954)
- 2 G Natta und P Pino, Chimica e Ind. 31, 109 (1950).
- 3 W.H Clement and M Orchin, Ind and Eng Chem Prod Res. and
Development, 4, 283 (1965).
- 4 J Falbe, "Synthesen mit Kohlenmonoxid", Springer Verlag 1960
- 5 W Himmele, H Siegel, S Pfohl, J Paust, W Hoffmann und K v Fraunberg,
DOS 2 404306, BASF Aktiengesellschaft