

SYNTHESEN MIT KOHLENMONOXID-XIII*¹

HYDROFORMYLIERUNG IN GEGENWART VON DERIVATEN DES 1,2-DIPHOSPHACYCLOPENTEN-5-ON-4 ALS KATALYSATORMODIFIZIERUNGSMITTEL

J. FALBE, H. TUMMES, J. WEBER und W. WEISHEIT †

Mitteilung aus der Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten

(Received in Germany 24 February 1971; Received in the UK for publication 22 March 1971)

Abstract—The hydroformylation of olefins in presence of cobalt complexes modified by derivatives of 1,2-diphosphacyclopent-5-en-4-one has been investigated. High yields of aldehydes are obtained together with very small amounts of alcohols, formates and higher boiling by-products even when these complexes are used at high reaction temperatures. Hydrogenation of the olefins occurs only to a very limited extent.

Zusammenfassung—Die Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart von Kobaltkomplexen, die durch Derivate des 1,2-Diphosphacyclopenten-5-on-4 substituiert sind, wurde untersucht. Selbst bei hohen Reaktionstemperaturen werden bei Einsatz dieser Komplexe nahezu ausschließlich Aldehyde neben nur geringen Mengen an Alkoholen, Ameisensäureestern sowie höhersiedenden Nebenprodukten gebildet. Eine Hydrierung der eingesetzten Olefine tritt nur in untergeordnetem Maße auf.

EINLEITUNG

DIE von Roelen bei der Ruhrchemie AG gefundene Hydroformylierung von olefinischen Verbindungen zu Aldehyden (Oxo-Synthese) wird durch Kobalthydrocarbonyl ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) katalysiert.^{1,2}

Der Katalysator kann durch Substitution eines oder mehrerer CO-Moleküle durch Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs, Phosphors, Arsens oder Antimons modifiziert werden, wodurch sich die Zusammensetzung der Hydroformylierungsprodukte merklich beeinflussen läßt. Von besonderem Interesse sind Liganden mit dreiwertigem Phosphor.³⁻⁸

Phosphin-modifizierte Kobaltkatalysatoren sind nicht nur Hydroformylierungs-, sondern auch gute Hydrierkatalysatoren.

Bei höherer Temperatur, aber geringerem Druck als bei der üblichen Oxo-Synthese, können mit ihnen in einer Stufe bei der Hydroformylierung Alkohole erhalten werden, da die primär entstehenden Aldehyde *in situ* sofort hydriert werden. Bei Einsatz geradkettiger Olefine entstehen ferner höhere Anteile der im allgemeinen gewünschten geradkettigen Alkohole. (Das Verhältnis an *n*:*iso*-Produkten bei der Propylenhydroformylierung beträgt mit Tributylphosphin-substituiertem Kobalthydrocarbonyl 88:12 gegenüber 76-81:24-19 mit unsubstituiertem Kobaltkatalysator.⁹ Weiterhin werden nur sehr geringe Mengen der üblichen Nebenprodukte der Oxo-Synthese wie Ameisensäureester, Aldolkondensationsprodukte und sonstige

* XII. Mitteilung: J. Falbe, H. Tummes und J. Weber, *Brennstoff-Chemie* **50**, 46 (1969)

† Neue Anschrift: Staatliches Materialprüfungsamt NW, 46 Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186

Höhsiedler gebildet. Als Nachteil des Phosphin-modifizierten Katalysatorsystems ist die gegenüber reinem Kobalhydrocarbonyl erheblich geringere Reaktionsgeschwindigkeit anzusehen. Bei gleicher Konzentration erzielt man selbst bei Reaktionstemperaturen von 180° etwa nur 1/5 bis 1/6 der mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ schon bei 145° erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeit. Größere Anteile (10–15%) des eingesetzten Olefins werden ferner zu dem unerwünschten Paraffin hydriert. Diese Nebenreaktion spielt bei der üblichen Oxo-Synthese, bei der lediglich bis zu 2% hydriert werden, praktisch keine Rolle.⁹

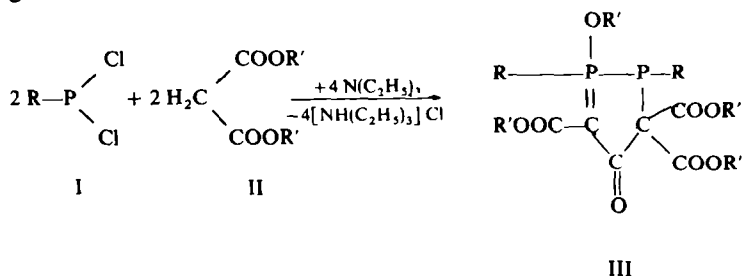
Eine weitere Ligandenklasse stellen spezielle Phosphite, wie etwa Triphenylphosphit³ oder das mehrcyclische 4-Methyl-2.6.7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]-octan¹⁰, dar. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen katalysieren sie die Hydrierung kaum, so daß hohe Aldehydausbeuten erhalten werden. Allerdings wird auch mit diesen Katalysatorsystemen nur eine Reaktionsgeschwindigkeit erzielt, die deutlich geringer als die mit Kobaltcarbonyl ist.

ERGEBNISSE

Im Rahmen unserer Untersuchungen über neuartige Liganden fanden wir nun mit den Derivaten des 1,2-Diphosphacyclopenten-5-on-4¹¹ einen heterocyclischen Ligandentyp mit zwei Phosphoratomen im Ring.

Gegenüber dem obengenannten Triphenylphosphit³ und auch 4-Methyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan¹⁰ weisen Derivate des 1,2-Diphosphacyclopenten-5-on-4 als Modifizierungsmittel in der Oxo-Synthese den Vorteil auf, daß sie bei geringer Nebenprodukt- und Alkoholbildung gleichzeitig eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zulassen.

Durch Umsetzung von Malonestern mit Dichloraryl- oder Dichloralkylphosphinen werden Derivate des 1,2-Diphosphacyclopenten-5-on-4 nach folgender Reaktionsgleichung erhalten:¹¹



Mit Kobalhydrocarbonyl reagieren diese Derivate (III) schon bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Substitution von CO zu thermostabilen und wenig flüchtigen Komplexverbindungen.

Die mit den in Tabelle 1 aufgeführten Phosphorverbindungen erhaltenen Kobaltcarbonylverbindungen wurden unter verschiedenen Bedingungen als Katalysatorzusätze in der Oxo-Reaktion getestet. Während unsubstituiertes Kobaltcarbonyl bei höheren Temperaturen in kurzer Zeit unter Bildung von metallischem Kobalt zerfällt, sofern kein hoher CO-Druck zur Stabilisierung angewandt wird, kann eine Lösung des aus Kobaltcarbonyl und 1-Äthoxy-1,2-diphenyl (1,2-diphosphacyclopenten-5-on-4)tricarbonsäure[3.3.5]triäthylester (Verb. 1, Tabelle 1) gebildeten

Komplexes über längere Zeit ohne Kohlenoxidüberdruck auf 150°C erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt.

Setzt man diese Komplexe als Oxo-Katalysatoren ein, so entstehen selbst bei hohen

TABELLE 1. DERIVATE DES 1,2-DIPHOSPHACYCLOPENTEN-5-ON-4

	R_1	R_2
1		—C ₂ H ₅
2		—C ₂ H ₅
3		—C ₂ H ₅
4		—C ₂ H ₅
5		—C ₂ H ₅
6		—C ₂ H ₅
7		—CH ₃
8		—C(CH ₃) ₃
9		—C(CH ₃) ₃
10	C ₂ H ₅ —	—C ₂ H ₅
11	n-C ₄ H ₉ —	—C ₂ H ₅

Reaktionstemperaturen nahezu ausschliesslich Aldehyde. Alkohole, Ameisensäureester sowie höhersiedende Nebenprodukte werden nur in geringen Mengen gebildet. Die Hydrierung der eingesetzten Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen, die sich bei den Phosphinliganden so nachteilig bemerkbar macht, tritt ebenfalls nur in sehr untergeordnetem Maße auf.

Um exakte Vergleiche, vor allem mit dem nicht substituierten Katalysator $\text{HCo}(\text{CO})_4$ sowie mit dem durch Triphenylphosphit⁹ oder einem bicyclischen Phosphit¹⁰ modifizierten Kobalhydrocarbonyl anstellen zu können, wurde die Hydroformylierung von Hexen-1 in Autoklavenversuchen sowohl mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ als Katalysator als auch mit verschiedenartig substituierten Kobaltcarbonylen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Eine Gegenüberstellung der mit den neuen Katalysatoren erhaltenen Versuchsergebnisse mit denen der herkömmlichen Katalysatoren ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Reaktionstemperatur. Wie auch beim klassischen Oxo-Verfahren mit Kobaltkatalysatoren ohne Modifizierungsmittel wird bei der Hydroformylierung mit Kobaltcarbonylkomplexen, die durch Derivate des 1,2-Diphosphacyclopenten-5-on-4 substituiert sind, mit steigender Temperatur eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.

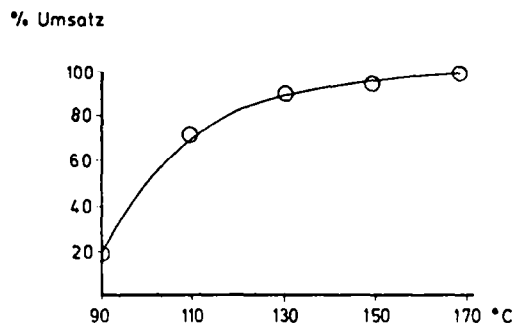


ABB 1. Hydroformylierung von Hexen-1; Umsatz nach einer Stunde Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Reaktionsbedingungen 250 atü CO/H_2 1:1; 0.8 g Kobalt pro 100 g Olefin; Katalysatormodifizierungsmittel: Verbindung 1 (Tabelle 1) Atomverhältnis P:Co = 1.1:1; Lösungsmittel (Benzol): Olefin = 2:1 (Gew.-Verhältnis)

Wie aus Abb 1 hervorgeht, in der der Umsatz von Hexen-1 nach einer Stunde Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wiedergegeben wird.

Mit steigender Reaktionstemperatur wird, ebenso wie beim klassischen Oxo-Verfahren, eine Abnahme der geradkettigen Isomeren im Reaktionsprodukt beobachtet. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, geht der Anteil an geradkettigem C_7 -Reaktionsprodukt von 84% bei einer Reaktionstemperatur von 90° auf 68% bei einer Temperatur von 175° zurück.

Katalysatorkonzentration und Atom-Verhältnis von Co:P im modifizierten Kobaltcarbonylkomplex. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration hat gleichzeitig eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Eine Abhängigkeit des n/iso-Verhältnisses von der Katalysatorkonzentration wird nicht beobachtet. Die

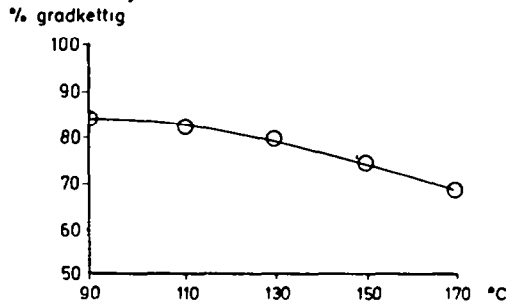


ABB 2. Hydroformylierung von Hexen-1; *n*/*i*-Verhältnis der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen wie in Abb 1

% Umsatz nach 30 Min Reaktionszeit

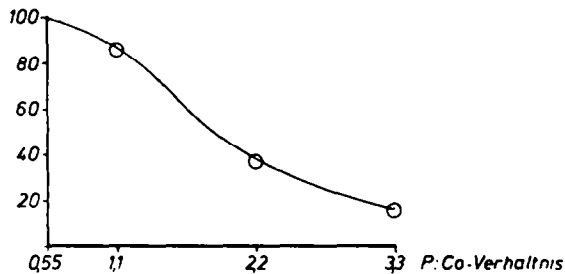


ABB 3. Einfluss des P:Co-Verhältnisses bei der Hexen-1-Hydroformylierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Verbindung 1, Tabelle 1, hergestellten Komplex

Reaktionsbedingungen: 150°; 250 atm CO/H_2 (1:1); 0.8% Co/Olefin

Reaktionsgeschwindigkeit wird jedoch sehr wesentlich auch durch das Atomverhältnis von Co:P im modifizierten Kobaltcarbonylkomplex bestimmt. Ein Überschuss von Co gegenüber P hat eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, während Komplexe, die aus mehr als einem Mol der heterocyclischen Phosphorverbindung pro Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhalten werden, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit, wie Abbildung 3 zeigt, stark herabsetzen.

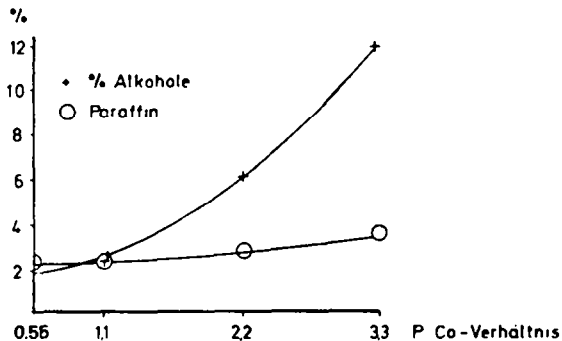


ABB 4. Abhängigkeit der Alkohol- und Paraffinbildung vom P:Co-Verhältnis bei der Hydroformylierung von Hexen-1 mit einem aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Verbindung 1, Tabelle 1, hergestellten Komplex

Versuchsbedingungen wie in Abb 3; die Alkohol- und Kohlenwasserstoffbildung wurde bei einem Umsatz von mehr als 90% des Olefins bestimmt

TABELLE 2. HYDROFORMYLIERUNG ON HEXEN-1

Reaktionsbedingung: 250 atü CO/H_2 (1:1)
 0.8 g Co/100 g Olefin (als $\text{Co}_2(\text{CO})_8$)
 Atomverhältnis P:Co = 1:1:1 (mit Ausnahme von Versuch 1)

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Modifizierungsmittel	—	a	b	Verb. 1 Tab. 1	Verb. 1 Tab. 1	Verb. 2 Tab. 1	Verb. 2 Tab. 1	Verb. 3 Tab. 1	Verb. 4 Tab. 1	Verb. 5 Tab. 1	Verb. 6 Tab. 1	Verb. 7 Tab. 1	Verb. 8 Tab. 1	Verb. 9 Tab. 1	Verb. 10 Tab. 1	Verb. 11 Tab. 1
Reaktortemperatur (°C)	170	170	170	170	130	170	170	170	170	170	130	170	170	170	170	150
Reaktionszeit (h)	1	3	3	1.5	1.9	2.5	2	1	1	4.5	1.5	0.5	3.5	2	0.5	0.5
Umsatz (%)	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95	38.5	95	>95	60	>95	>95	>95
Ausbeuten aus 100 g umgesetztem Hexen-1																
Aldehyde (g)	92	115.8	93	123.4	125	107.5	121	126.6	129	129	130.5	118.2	127.5	129	119.5	124.5
Ameisensäureester (g)	11.1	4.1	7.7	1.3	1.4	2.9	2.24	2.2	Spur	Spur	0.8	1.7	0.7	0.55	1.85	1.6
Alkohole (g)	15.2	6.8	12	2.6	1.8	8.4	3.2	2.75	Spur	Spur	0.7	1.6	0.7	0.5	1.85	1.7
Höher siedende Anteile (g)	16.5	7.3	15.2	5.9	4.7	14.0	6.3	1.7	3.0	3.0	1.75	10.5	4	3.1	8.6	5.3
Paraffin (g)	2.5	2.2	6	2.3	2.0	2.0	2.2	2.0	2.3	2.3	1.5	2.8	2.4	1.4	3.0	2.2

^a Triphenylphosphit³

^b 4-Methyl-2,6,7-trioxa-1-phospha-bicyclo[2.2.2]octan¹⁰

Parallel zu diesem Verhalten wird, wie aus Abb. 4 hervorgeht, eine Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte beobachtet, indem der Anteil an Alkoholen im Reaktionsprodukt mit zunehmendem P:Co-Verhältnis im Kobaltcarbonylkomplex deutlich zunimmt. Ferner wird auch eine geringfügige Zunahme des Kohlenwasserstoffgehaltes im Reaktionsprodukt festgestellt.

Die naheliegende Vermutung, daß unter den Reaktionsbedingungen, bei denen ein P:Co-Verhältnis < 2 gewählt wurde, neben dem modifizierten Kobalhydrocarbonyl unsubstituiertes Kobalhydrotetracarbonyl vorliegt, wurde durch einen Versuch überprüft.

Überraschenderweise zeigte sich dabei, daß auch in einem Komplex, der aus 1 Mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 0,5 Molen der Verbindung 1 (Tabelle 1), entsprechend einem P:Co-Verhältnis von 0,5, hergestellt wurde, mit grosser Wahrscheinlichkeit kein freies Kobalhydrotetracarbonyl vorliegt.

Kobalhydrotetracarbonyl zeichnet sich gegenüber Phosphor-substituierten Kobaltcarbonylkomplexen durch eine hohe Flüchtigkeit aus und kann deshalb aus einer benzolischen Lösung, die sich unter Hydroformylierungsbedingungen (250 atm $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) bei 150° in einem Autoklaven befindet, unter Durchleiten von Synthesegas ausgetrieben und in einer Absorptionslösung aufgefangen werden.

Bei Einsatz des obengenannten Komplexes wurden dagegen nur Spuren an Kobalt mit dem Gasstrom ausgetragen.

Weitere Untersuchungen werden klären müssen, ob in diesem System mehrkernige Kobaltkomplexe vorliegen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Mitbearbeitet von A. Hack, K. Hobert, W. Kascha, H. Langwald, L. Mandelartz und K. Muth.

Die Reaktionen wurden in einem 2,1-l-V4A-Autoklaven mit Magnetrührung durchgeführt. Eine Tauchung bis auf den Boden des Autoklaven ermöglichte Probenahmen während des Versuches und die sofortige Entleerung des noch heißen Autoklaven am Ende der Reaktion.

300 g Benzol wurden zusammen mit dem Katalysator, der vor jedem Versuch aus Dikobaltoctacarbonyl¹² sowie dem in Tabelle 2 angegebenen Modifizierungsmittel frisch hergestellt wurde, im Autoklaven vorgelegt und in Gegenwart des angegebenen CO/H_2 -Druckes auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Innerhalb von 30 Minuten wurden 150 g Hexen-1 ("Ziegler"-Olefin von der Gulf Oil Corp., Bayton, Texas) über eine Druck-Dosierpumpe in den Autoklaven eingeführt. Eine durch die Hydroformylierung verursachte Druckabnahme wurde durch Nachpressen des Ausgangsgasgemisches ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) über eine automatische Druckregelung kontinuierlich korrigiert, so dass im Autoklaven kein Druckabfall eintrat. Der Verlauf der Reaktion wurde durch regelmässige Probenahme und gaschromatographische Analyse verfolgt. Sobald die Umsetzung beendet war, wurde der Autoklav entleert und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes durch Vakuumdestillation sowie gaschromatographische Analyse ermittelt.

LITERATURSTELLENÜBERSICHT

- ¹ J. Falbe, *Synthesen mit Kohlenmonoxyd* S. 3 ff. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1967)
- ² J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis* S. 3 ff. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1970)
- ³ J. L. Eisenmann and R. L. Ymartino, Brit. Pat. 941 996 (1963); *Chem. Abstr.* **59**, 11,291 (1963)
- ⁴ L. H. Slauch and R. D. Mullineaux, Belg. Pat. 606 408 (1962); *J. Organomet. Chem.* **13**, 479 (1968)

- ⁵ E. R. Tucci, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **7**, 32 (1968); **7**, 125 (1968); **7**, 228 (1968)
- ⁶ A. Hershman and J. H. Craddock, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **7**, 226 (1968)
- ⁷ W. Kniese, H. J. Nienburg and R. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **17**, 133 (1969)
- ⁸ F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti and P. Frediani, *Ibid.* **23**, 257 (1970)
- ⁹ Ullmanns, *Encyklopädie der technischen Chemie* (3. Auflage) S. 87 f. Urban & Schwarzenbach, München, Berlin, Wien (1970)
- ¹⁰ C. Palm, *DAS I*, 230,010 (1965)
- ¹¹ G. Bergerhoff, J. Falbe, O. Hammes, B. Tihanyi, J. Weber, W. Weisheit, *Tetrahedron* **27**, 3593 (1971)
- ¹² L. Wender, H. Greenfield and M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2656 (1951)