

4.3.3. Kupplung der Carbonylazo-quartärsalze (73) mit *p*-unsubstituierten Phenolen

Der soeben abgeleitete Kupplungsmechanismus für *p*-Halogenphenole lässt erwarten, daß die Carbonyl-azo-quartärsalze (73) mit *p*-unsubstituierten Phenolen nicht reagieren: Aus der Zwischenstufe (vgl. (76), jedoch H statt F) müßte die Carbonylgruppierung als C_6H_5CHO oder C_2H_5OCHO austreten – eine im

Gegensatz zur Bildung von $Py^{\oplus}-COOC_2H_5 + F^{\ominus} \dots HOAr$ und $C_6H_5SO_2^{\ominus}$ (vgl. Abschnitt 4.2.2.) energetisch sehr ungünstige Reaktion. Dennoch beobachtet man $\approx 30\%$ Farbstoffbildung. Die Ursache dafür liegt in der Oxidation der Zwischenstufe (vgl. (67), jedoch COR statt $SO_2C_6H_5$) durch noch vorhandenes Azoquartärsalz (73), entsprechend dem Übergang (67) \rightarrow (70) auf Weg b (Abschnitt 4.2.2.).

4.3.4. Vergleich der Kupplungsmechanismen

Die drei untersuchten Kupplungen [(36) + (53a), Abb. 2; (36) + (53b), Abb. 3; (74) + (53b), Abb. 4] verlaufen als Zweistufenreaktion mit einer Addukt-zwischenstufe. Dabei liegt der seltene Fall vor, daß die drei Grenzfälle

$$k_1 \ll k_2 \quad k_1 \approx k_2 \quad k_1 \gg k_2$$

an nahe verwandten Partnern verwirklicht sind, deren Bruttoreaktion zu sehr ähnlichen Produkten führt.

Diese Untersuchungen genossen über längere Zeit die Unterstützung durch Sachmittel und Stipendien. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für ihre großzügige Hilfe. Desgleichen danken wir den Adox-Fotowerken Dr. C. Schleussner, Frankfurt/M., für die Förderung zu Beginn dieser Arbeiten.

Eingegangen am 2. August 1967 [A 633]

Carbonylierung von Olefinen bei milden Temperaturbedingungen in Gegenwart von Palladium-Komplexen

VON K. BITTLER, N. V. KUTEPOW, D. NEUBAUER UND H. REIS [*]

Herrn Professor A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet

Auf der Suche nach Katalysatoren, die Carbonylierungsreaktionen an Olefinen unter 100°C ablaufen lassen, wurde die katalytische Wirksamkeit von komplexen Palladium(II)-Verbindungen der Formel L_mPdX_n gefunden. L bedeutet einen Liganden wie ein Phosphin, Nitril, Amin oder Olefin, X einen Säurerest; $m + n$ soll 3 oder 4 sein. Die Katalysatoren ermöglichen eine Carbonylierung wärmeempfindlicher Verbindungen und darüber hinaus eine selektive Carbonylierung mehrfach ungesättigter Olefine. Das neue Verfahren ist zudem – wie die Carbonylierung von Cyclododecatrien zeigt – auch wirtschaftlich durchführbar.

1. Einleitung

Bei der Carbonylierung nach Reppe wird Kohlenoxid mit organischen Verbindungen wie Acetylenen, Olefinen, Alkoholen, Äthern und Estern unter dem katalytischen Einfluß von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen umgesetzt [1]. Die Carbonylier-

ung von ungesättigten Verbindungen findet vorwiegend unter Beteiligung von Verbindungen mit acidem Wasserstoffatom wie Wasser, Alkoholen, Thiolen, Ammoniak, Aminen oder Carbonsäuren statt. Als Endprodukte werden Carbonsäuren und deren funktionelle Derivate erhalten, ungesättigte aus Acetylenen, gesättigte aus Olefinen [1].

Die Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxid und Wasser bzw. Alkoholen zu Carbonsäuren bzw. Estern war bereits bekannt, als Reppe und Mitarbeiter sich

[*] Dr. K. Bittler, Dr. N. v. Kutepow, Dr. D. Neubauer und Dr. H. Reis
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG,
67 Ludwigshafen am Rhein
Hauptlaboratorium

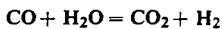
[1] W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1953).

diesem Gebiet zuwandten. Die älteren Verfahren fanden nur unter hohen Drücken (700–900 atm) und hohen Temperaturen (ca. 300 °C) statt in Gegenwart von Katalysatoren wie Phosphorsäuren, Heteropoly-säuren, Bortrifluorid und Metallhalogeniden. Die Metallcarbonyle galten vielfach als reaktionshemmend, ja sogar als Katalysatorgifte, so daß man bisweilen viel Arbeit aufwandte, um ihre Bildung bei katalytischen Reaktionen, wie der Methanolsynthese, zu unterbinden. Demgegenüber konnte *Reppe* bei seinen Versuchen mit Acetylen und Kohlenoxid unter Druck zeigen, daß Metallcarbonyle und Metallcarbonylhydride hervorragende und bei niedrigeren Temperaturen wirkende Carbonylierungskatalysatoren sind. Diese Katalysatoren ermöglichen eine Vielzahl bedeutender und interessanter Synthesen.

Als erste katalytische Carbonylierung gelang *Reppe* die Umsetzung von Acetylen mit CO und H₂O unter Druck zu Acrylsäure in Gegenwart von Nickelcarbonyl als Katalysator. Im Gegensatz zu den älteren Verfahren mit Olefinen verlief diese Umsetzung unter relativ milden Bedingungen (ca. 30 atm und 170 °C). Unter den gleichen Bedingungen erhielt man Acrylsäureester aus Acetylen, CO und Alkoholen in Gegenwart von Halogeniden carbonylbildender Metalle wie NiBr₂ und NiJ₂ sowie komplexen Ni-Halogeniden.

Es war naheliegend, die bei der Carbonylierung von Acetylen gesammelten Erfahrungen auf Olefine zu übertragen. Der Versuch, Äthylen mit CO und Wasser oder Alkoholen in Gegenwart von Ni-Salzen bzw. Ni(CO)₄ zu Propionsäure bzw. Propionsäureestern katalytisch umzusetzen, führte gleich zum Erfolg. Entsprechend der geringeren Reaktionsfreudigkeit der Doppelbindung, verglichen mit der der Dreifachbindung, muß man jedoch bei der Carbonylierung von Olefinen im allgemeinen wesentlich schärfere Reaktionsbedingungen wählen, z. B. 250–320 °C und 200 bis 300 atm.

Das Arbeiten in diesem Temperaturbereich bringt Nachteile mit sich: Die Carbonylierung von Olefinen ist insbesondere ab ca. 150 °C von Nebenreaktionen begleitet, z. B. von der Wassergasreaktion



wobei der entstehende Wasserstoff unverbrauchtes Olefin hydriert sowie mit CO und dem Olefin u. a. Aldehyde, Alkohole und Ketone bildet. Ein weiterer Nachteil ist, daß bei hohen Temperaturen leichter Isomerisierungen, Polymerisationen, Verharzungen sowie Spaltungen auftreten. Nicht zuletzt sei auf die Gefahr verstärkter Korrosion hingewiesen.

Einige – vor allem geradkettige – Olefine können bereits bei 120–190 °C zu Carbonsäuren carbonyliert werden, wenn man Wasser im Überschuß und Lösungsmittel wie Ketone, Dioxan, Amide oder Alkohole in Gegenwart von Dikobaltoktacarbonyl als Katalysator verwendet^[2]. Dabei müssen die Lösungsmittel sowohl die Olefine als auch die daraus entstehenden Carbonsäuren gleich gut lösen.

[2] R. Ercoli, DAS 1092015 (1956), Montecatini.

Nach einem Verfahren von Du Pont^[3] lassen sich Olefine bei noch niedrigeren Temperaturen zu Carbonsäureestern carbonylieren. Das Verfahren beruht darauf, daß man das Olefin mit CO und einem primären, einwertigen Alkohol in Gegenwart eines Katalysator-Systems (alkohollösliches Sn- oder Ge-Salz und alkohollösliches Salz eines Edelmetalls der VIII. Gruppe des Periodensystems im Molverhältnis 1:1 bis 20:1) bei 100–3000 atm und 50–325 °C umsetzt. Die Reaktion läßt sich unter 250 °C nur mit Pt-Salzen realisieren. Die für die wohlfeileren Pd-Salze erforderlichen Temperaturen oberhalb 250 °C stellen gegenüber denen für die bisher bekannten Katalysatoren keinen Fortschritt dar.

Dieser Sachverhalt gab Anlaß, nach neuen Katalysatoren zu suchen, die vor allem bei tieferen Temperaturen als die herkömmlichen wirken und gleichzeitig relativ billig und zugänglich sein sollten. Die Wahl fiel auf die Pd-Verbindungen, die mit Olefinen bekanntlich leicht Komplexe bilden. Wir vermuteten, daß man das Olefin bei tieferer Temperatur carbonylieren kann, wenn man es über einen Pd-Olefin-Komplex aktiviert, als wenn man den herkömmlichen Weg der Aktivierung des Kohlenoxids über einen Metallcarbonyl-Katalysator wählt. Es wurden bald Pd-Komplexe wie Bis(triphenylphosphin)palladiumchlorid gefunden, die dem gesteckten Ziel entsprachen und z. B. die Synthese von Carbonsäureestern unterhalb 100 °C ermöglichten^[4].

Unabhängig von uns fanden J. Tsuji und Mitarbeiter^[5–8], daß man bei der Umsetzung von Olefinen mit CO in einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff in Gegenwart von PdCl₂ als Katalysator bei Bedingungen wie 80 °C und 100 atm gesättigte oder ungesättigte Carbonsäureester erhält. Dieses Verfahren ist allerdings von Nebenreaktionen begleitet, z. B. der Addition von Chlorwasserstoff an das Olefin. Außerdem wird das PdCl₂ in wäßriger oder alkoholischer Lösung durch das Kohlenoxid leicht zum Metall reduziert.

2. Palladium-Komplexe und ihre katalytische Wirksamkeit

Als Palladium-Katalysatoren zur Carbonylierung von Olefinen unter 100 °C wurden Palladiummetall, Palladiumcarbonylhalogenide^[9, 10], Olefin-Palladiumhalogenide^[11] sowie komplexe Palladium(0)-Verbindungen in Erwägung gezogen.

[3] E. L. Jenner u. R. V. Lindsey, jr, US-Pat. 2876254 (1959), Du Pont.

[4] N. v. Kutepow, K. Bittler u. D. Neubauer, DBP 1221224 (1963), BASF; DBP 1227023, DBP 1229089, beide sind Zusätze zum DBP 1221224, BASF.

[5] J. Tsuji, M. Morikawa u. J. Kiji, Tetrahedron Letters, 1963, 1437.

[6] J. Tsuji, J. Kiji u. M. Morikawa, Tetrahedron Letters 1963, 1811.

[7] J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura u. M. Morikawa, J. Amer. chem. Soc. 86, 4350 (1964).

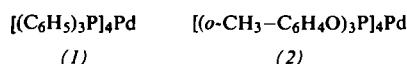
[8] J. Tsuji, S. Imamura u. J. Kiji, J. Amer. chem. Soc. 86, 4491 (1964).

[9] W. Manchot u. J. König, Ber. dtsch. chem. Ges. 59/II, 883 (1926).

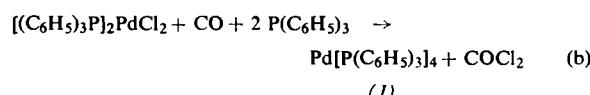
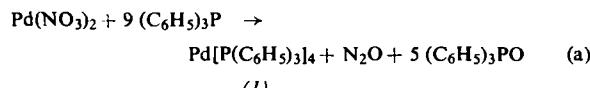
[10] E. O. Fischer u. A. Vogler, J. organometallic Chem. 3, 161 (1965).

[11] M. S. Kharasch, R. C. Seyler u. F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 60, 882 (1938).

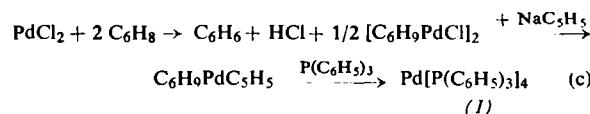
In Analogie zu den bei Reppe-Synthesen verwendeten reinen Metallcarbonylen wurden zunächst Palladium(0)-Verbindungen als Katalysatoren untersucht. Da Palladium kein Metallcarbonyl bildet, fiel die Wahl auf die Komplexe (1) und (2).



Von diesen ist Komplex (1) leichter zugänglich. Er kann beispielsweise nach Gleichung (a) ^[12] oder (b) ^[14] dargestellt werden:



Bewährt hat sich auch eine Methode unter Verwendung von Cyclohexadien ^[13, 13a] (c):



Syntheseweg (c) kann durch Verwendung von Allylalkohol anstelle von Cyclohexadien über die Zwischenstufen π -Allylpalladiumchlorid ^[15] und π -Allyl- π -cyclopentadienylpalladium ^[16] vereinfacht werden.

Zur Darstellung von (2) eignet sich dieser modifizierte Weg ebenfalls am besten.

Die Carbonylierung von Äthylen und Propylen mit Alkohol als Reaktionspartner und 0,05–0,5 % Palladium-tetrakis(triphenylphosphin) als Katalysator verläuft unterhalb 100 °C ergebnislos. Werden dem Reaktionsgemisch jedoch katalytische Mengen Chlorwasserstoff zugesetzt, so bilden sich die gewünschten Carbonsäureester bereits zwischen 40 und 80 °C.

Nach der Reaktion wurde stets ein gelber kristalliner Pd-haltiger Niederschlag beobachtet, der als das bekannte, leicht zugängliche und recht stabile $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$ ^[17] identifiziert wurde. Dieser Komplex ist in reinem Zustand so aktiv, daß er mit und ohne HCl-Zusatz die Carbonylierung von Olefinen unter 100 °C katalysieren kann.

Nachdem offensichtlich Pd(0)-Verbindungen ohne HCl-Zusatz inaktiv sind, komplexe Pd(II)-halogenide aber große Aktivität zeigen, wurde eine Anzahl von

[12] L. Malatesta u. M. Angoletta, J. chem. Soc. (London) 1957, 1186; vgl. auch 1955, 3924.

[13] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 95, 695, 703 (1962).

[13a] S. D. Robinson u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) 1964, 5002.

[14] K. Bittler, N. v. Kutepow, D. Neubauer u. H. Reis, unveröffentlicht.

[15] J. Smidt u. W. Hafner, Angew. Chem. 71, 284 (1959).

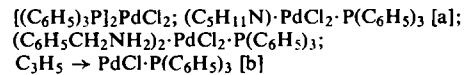
[16] B. L. Shaw, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 247.

[17] J. Chatt u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1939, 1631.

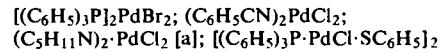
Pd(II)-Komplexen – einige von ihnen erstmals – hergestellt und an vielen Olefinen auf ihre Wirksamkeit als Carbonylierungskatalysatoren bei niedrigen Temperaturen getestet. In Tabelle 1 ist eine Auswahl dieser Pd-Komplexe zusammengestellt.

Tabelle 1. Relative Wirksamkeit von Pd-Katalysatoren bei Carbonylierungen.

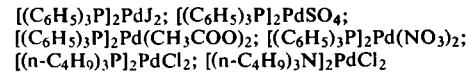
Sehr gut wirksam:



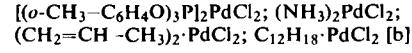
Gut wirksam:



Mäßig wirksam:



Wenig wirksam:



Unwirksam:



[a] $C_5H_{11}N$ = Piperidin. [b] C_3H_5 = π -Allyl. [c] $C_{12}H_{18}$ = 1,5,9-Cyclododecatrien.

Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid und Palladiumkomplexe ^[4], die neben Triphenylphosphin noch einen schwächer gebundenen Liganden enthalten wie in Triphenylphosphinpiperidin-palladiumdichlorid oder Triphenylphosphin-benzylamin-palladiumdichlorid, zeigen die höchste katalytische Aktivität, während Olefin-palladiumchloridkomplexe und auch $PdCl_2$ ^[5] selbst als Katalysator weniger wirksam sind. Dieser Unterschied läßt sich damit erklären, daß Olefine als Liganden in Anwesenheit von Kohlenoxid zweiwertiges Palladium nicht genügend stabilisieren, so daß es von CO zum Metall reduziert wird, das ohne Halogenwasserstoffzusatz bei dieser Reaktion inaktiv ist. Die Aktivität der Olefinpalladiumchloride nimmt bei höheren Chlorwasserstoffkonzentrationen zu. Hohe Temperaturen und Kohlenoxiddrücke verringern die Aktivität.

Neben den Komplexliganden spielt auch das Anion eine wichtige Rolle. Nur Chloride und Bromide zeigen eine ausgeprägte Aktivität; Palladiumkomplexe, die ein Nitrat-, Jodid-, Acetat- oder Sulfat-Anion enthalten, sind nur mäßig wirksame Katalysatoren.

3. Carbonylierung von Olefinen in Gegenwart von Palladium-Komplexen

Mit den beschriebenen Palladium-Komplexen als Katalysatoren läßt sich aus Olefinen und Alkoholen eine große Auswahl von Estern durch Carbonylierung bei niedrigen Temperaturen herstellen (Tabelle 2) ^[4]. Mit den beschriebenen Palladiumkatalysatoren können nicht nur Ester dargestellt werden, sondern bei Verwendung von Wasser anstelle von Alkoholen auch Säuren ^[4]. Für deren Synthese ist jedoch im allgemeinen eine um etwa 50 °C höhere Temperatur erforder-

Tabelle 2. Synthese von Estern durch Carbonylierung von Olefinen in Gegenwart von Alkoholen.
Katalysator: $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$, Reaktionsbedingungen: 300–700 atm CO.

Olefin	Temp. (°C)	Reaktionsprodukt	Ausbeute bez. auf umgesetztes Olefin (%)
$CH_2=CH_2$	60–100	$CH_3-CH_2-COOC_2H_5$	90
$CH_3-CH=CH-CH_3$	70	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3$	95
$CH_3-CH=CH_2$	50–70	$CH_3-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ + $(CH_3)_2CH-COOC_2H_5$	90 92
Diisobutylethen	120	$(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$ und Isomere	
$CH_2-COOC_2H_5$	140	$H_3C_2OOC-CH-COOC_2H_5$ $CH_2-COOC_2H_5$	70
$CH_2=CH-CH_2OH$	100	$CH_2=CH-CH_2-COOCH_3$	65
$CH_2-CH-CH-CH_2$	70	$CH_3-CH=CH-CH_2-COOC_2H_5$	71,5
Styrol	90	$C_6H_5-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	95
4-Cyclohexen-1,2-di-carbonsäure-diäthylester (3)	90	1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure-triäthylester (4)	88
4-Vinyl-cyclohexen (5)	60	2-(3-Cyclohexenyl)propionsäure-methylester (6)	85
4-Vinyl-cyclohexen (5)	120	2-(Methoxycarbonyl-cyclohexyl)-propionsäure-methylester (7)	80
1,5-Cyclooctadien	60	4-Cycloocten-1-carbonsäure-äthylester	95
1,5-Cyclooctadien	100	Cyclooctandicarbonsäure-diäthylester	80
1,5,9-Cyclododecatrien (8)	35–50 [a]	4,8-Cyclododecadien-1-carbonsäure-äthylester (9)	> 90
1,5,9-Cyclododecatrien (8)	50–70 [a]	5-Cyclododecen-dicarbonsäure-diäthylester (10) [+ (9) + (11)]	70–80 (10)
1,5,9-Cyclododecatrien (8)	> 70 [a]	Cyclododecantricarbonsäure-triäthylester (11) [+ (9) + (10)]	70–80 (11)
Cyclooctatetraen	90	Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-7-carbonsäure-äthylester	33

[a] Die Temperaturgrenzen sind abhängig von der HCl-Konzentration, der Katalysatorkonzentration und teilweise vom verwendeten Katalysator; die angegebenen Temperaturgrenzen gelten für 0,35% $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$ und 10% HCl in C_2H_5OH .

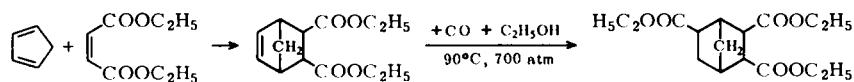
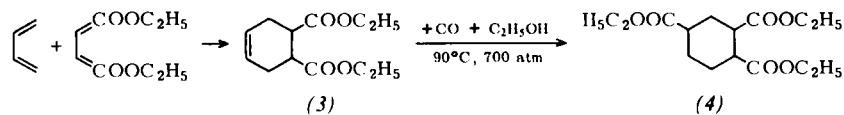
lich, was an die Reduktionsbeständigkeit des Palladiumkatalysators höhere Anforderungen stellt.

Mit den Palladium(II)-Komplexen, die stets nur in katalytischen Mengen zugesetzt werden, können zudem noch aus Olefin, CO und Chlorwasserstoff Säurechloride^[18] und aus Olefin, CO und einer Säure Säureanhydride synthetisiert werden.

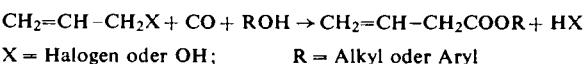
Im Gegensatz zu Olefinen mit isolierter Doppelbindung, bei denen die Carbonylierung unter Aufhebung

4. Vorzüge der komplexen Palladiumkatalysatoren

Der größte Vorzug der komplexen Palladiumkatalysatoren, welche die Carbonylierung bereits in einer Konzentration von 0,05% und darunter katalysieren, ist ihre Wirksamkeit bei niedrigen Temperaturen. Herkömmliche Katalysatoren wie die Metallcarbonyle der Eisengruppe benötigen Temperaturen von über 160 °C zur Carbonylierung, bei denen empfindliche



der Doppelbindung verläuft, werden Allylalkohol und Allylchlorid unter Erhaltung der Doppelbindung carbonyliert^[4, 19].



Olefine zerfallen, polymerisieren, isomerisieren oder bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser und Kohlenoxid durch den entstehenden Wasserstoff hydriert werden.

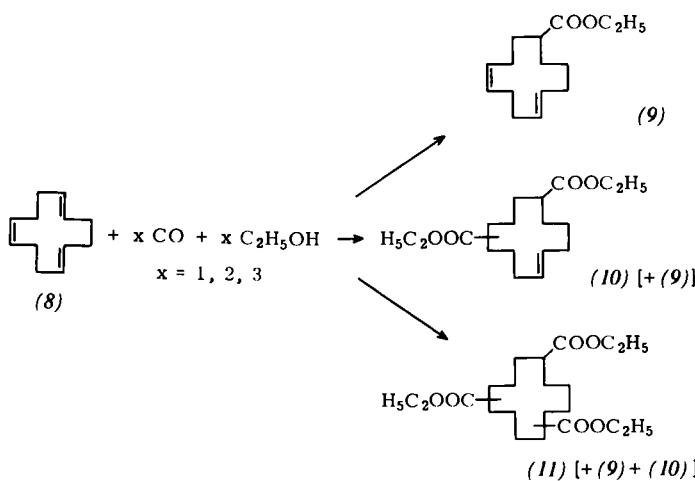
So gelang es erstmalig, mit Palladium-Komplexen Diels-Alder-Addukte wie das Cyclohexen-Derivat (3) und das entsprechende Norbornen-Derivat, die bei höheren Temperaturen leicht rückspalten, zu carbonylieren.

Ein weiterer überraschender Vorzug der Palladium-Komplexe ist, daß mehrfach ungesättigte Olefine in

[18] N. v. Kutepow, K. Bittler, D. Neubauer u. H. Reis, DBP 1237116 (1964), BASF.

[19] Th. Rüll, Bull. Soc. chim. France 10, 2680 (1964).

ihrer Gegenwart selektiv carbonyliert werden können. Es war z. B. bisher nicht möglich, 1,5,9-Cyclododecatrien (8) zu 4,8-Cyclododecadien-1-carbonsäure oder deren Estern oder entsprechend mehrfach carbonylierten Verbindungen umzusetzen. Stattdessen erhielt man unter Ringverengung Acenaphthenabkömmlinge und Polymerisationsprodukte. Neuerdings ist es Th. Rüll^[19] gelungen, (8) mit CO und Alkohol in Gegenwart von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ als Katalysator zu Cyclododecan-carbonsäureester umzusetzen. Dieses Verfahren liefert jedoch viele Nebenprodukte. Erst durch Verwendung der komplexen Palladium(II)-Katalysatoren ist es möglich geworden, je nach Reaktionsbedingungen eine, zwei oder alle drei Doppelbindungen des Cyclododecatriens zur Reaktion zu bringen und dabei vorwiegend Mono- (9), Di- (10) und Triester (11) zu erhalten, wobei der Monoester allein hergestellt werden kann.



Bei Einsatz von *trans,trans,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien reagiert dabei zuerst eine der beiden *trans*-Doppelbindungen, dann die *cis*-Doppelbindung.

Auch Vinylcyclohexen (5) lässt sich gezielt entweder zu Cyclohexenylpropionsäureester (6) oder zum entsprechenden Dicarbonsäureester (7) carbonylieren.

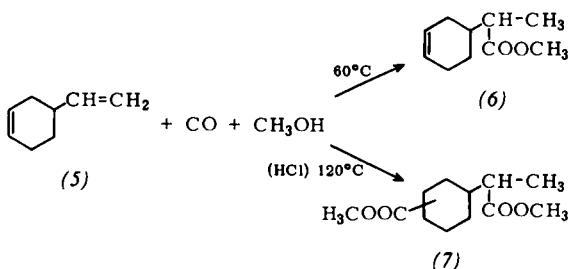


Tabelle 3. Isomerenverteilung bei den Reaktionsprodukten aus Olefinen $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}_2$, Alkoholen ROH und CO . Katalysator: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PdCl}_2$, Reaktionsbedingungen: $90\text{--}120^\circ\text{C}$, 700 atm CO ; 3–4 % HCl in ROH .

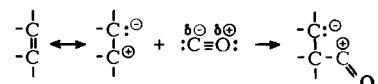
R^1	R^2	Olefin	Hauptprodukt	Nebenprodukt	R
H	CH ₃	CH ₃ —CH=CH ₂	60 % $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$	30 % $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{—COOR}$	C ₂ H ₅
H	Cl	CH ₂ =CHCl	80 % $\text{CH}_3\text{—CHCl—COOR}$	5 % $\text{Cl—}(\text{CH}_2)_2\text{—COOR}$	C ₂ H ₅
H	CH ₂ COOR	CH ₂ =CH—CH ₂ COOR	80 % $\text{CH}_2\text{—COOR}$	10 % $\text{ROOC—}(\text{CH}_2)_3\text{—COOR}$	CH ₃
CH ₃	CH ₃	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	60 % $(\text{CH}_3)_3\text{C—COOR}$	30 % $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_2\text{—COOR}$	C ₂ H ₅

5. Reaktionsmechanismus

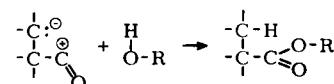
Die Wirkung des Katalysators bei der Carbonylierung ist entweder über die Anlagerung und Aktivierung des Kohlenoxids oder über die Anlagerung und Aktivierung des Olefins am Zentralatom des Komplexes denkbar.

Die Aktivierung von CO unter 150°C kann ausgeschlossen werden, da nichtolefinische, mit den herkömmlichen Katalysatoren gut carbonylierbare Verbindungen wie Alkohole und Alkylhalogenide mit Palladium(II)-Komplexen nicht carbonyliert werden.

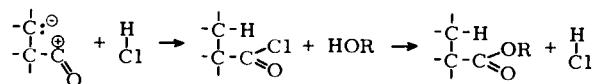
Es wird demnach die Doppelbindung des Olefins aktiviert. Diesen Vorgang kann man sich so vorstellen, daß sich das Olefin unter Verdrängung eines Komplexliganden des Palladium-Komplexes zunächst unter π -Bindung an das Palladium anlagert. Es ist bisher allerdings nicht gelungen, diese Zwischenstufe zu isolieren; einen Beweis für die Annahme kann man jedoch darin sehen, daß Komplexe mit zwei verschiedenen fest gebundenen Liganden besonders wirksam sind. Das Kohlenoxid greift dann in seiner mesomeren Grenzform $\text{:C}^{\ominus\ominus}\text{O}^{\oplus\oplus}$: nucleophil am Carboniumion der durch Polarisation aktivierten Doppelbindung an.



In Abwesenheit von Chlorwasserstoff reagiert die Zwischenstufe dann mit Alkohol unter Ablösung des Reaktionsproduktes vom Katalysator.



Kleine Mengen Chlorwasserstoff erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark. Dieser Effekt dürfte auf die – verglichen mit Alkoholen – größere Acidität des Wasserstoffs in HCl zurückzuführen sein; die Synthese der Ester dürfte über ein intermediär gebildetes Säurechlorid verlaufen.



Tatsächlich werden Säurechloride bei Abwesenheit von Alkohol oder Wasser erhalten^[6]. Zusätzlich kann Chlorwasserstoff die Anlagerung des Olefins am Katalysator erleichtern, weil er mit basischen Komplex-

liganden quartäre Salze bildet, wodurch die Abspaltung dieser Liganden erleichtert wird.

Bei der Carbonylierung von Olefinen des Typs $R^1R^2C=CH_2$, wobei R^1 und R^2 Substituenten 1. Ordnung sind, greift das Kohlenoxid bevorzugt am wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom an (Tabelle 3). Dies Verhalten erinnert an die Regeln bei der Halogenwasserstoffaddition (Markownikoff-Regel).

6. Selektive Carbonylierung von 1,5,9-Cyclododecatrien

Die Carbonylierung des wärmeempfindlichen 1,5,9-Cyclododecatriens^[4] wurde eingehender untersucht, da sie ein Musterbeispiel für eine selektive Carbonylierung ist und außerdem eine Zeitlang das Interesse bestand, aus 1,5,9-Cyclododecatrien über 4,8-Cyclododecadien-1-carbonsäureester, Cyclododecancarbonsäureester und Umsetzung des letzten mit Nitrosylschwefelsäure 13-Tridecalactam herzustellen^[20].

Als bester Katalysator erwies sich aufgrund seiner selektiven Wirkung, schweren Reduzierbarkeit und leichten Zugänglichkeit Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid (s. Tabelle 4, Teil a).

Tabelle 4, Teil b, gibt einen Überblick über die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur. Steigende Temperatur fördert die Diester- und schließlich die Triesterbildung. Bei genügend niedrigen Temperaturen (um 50 °C) bildet sich ausschließlich der Monoester (9).

Zwischen Katalysatorkonzentration und Temperatur besteht ein unmittelbarer Zusammenhang. Aus Tabelle 4, Teil c, ersieht man, daß eine Herabsetzung der Katalysatorkonzentration bei sonst gleichen Bedingungen eine Temperaturerhöhung erfordert, wenn man etwa gleiche Umsätze und Ausbeuten erhalten will.

Grundsätzlich gelingt die Carbonylierung von Cyclododecatrien auch ohne Zusatz von Halogenwasserstoffsäure. Das

[20] H. Metzger u. H. Urbach, DAS 1192649 (1961), BASF.

Tabelle 4. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung bei der Carbonylierung von 1,5,9-Cyclododecatrien (CDT) in Gegenwart von Äthanol. Druck: 300 atm CO (Teil a, c, d) bzw. 700 atm CO (Teil b).

Katalysator	Kat.-Konz. (Gew.-%) bez. auf Gesamtmi- schung	C ₂ H ₅ OH :CDT (Molverh.)	HCl in C ₂ H ₅ OH (Gew.-%)	T (°C)	Rohaustrag (Teile)	nach Vakuumdestillation (Teile)			
						CDT	Mono- ester (9)	Diester (10)	Triester (11) + Rückstand
Teil a									
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	50	278 [a]	88	99	—	6,5
(C ₆ H ₅ CN) ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	50	270 [a]	95	55	—	4
(C ₅ H ₁₁ N) ₂ PdCl ₂ [b]	0,35	≈ 2:1	10	50	276 [a]	64,5	76,5	—	11
(C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂)PdCl ₂ · P(C ₆ H ₅) ₃	0,35	≈ 2:1	10	50	268 [a]	26	133	38	12
C ₅ H ₁₁ N · PdCl ₂ · P(C ₆ H ₅) ₃ [b]	0,35	≈ 2:1	10	50	299 [a]	13	120	86,5	15
Teil b									
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	50	281 [a]	78	84	—	8
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	60	288 [a]	35	118	50,5	16
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	70	302 [a]	5	94	121	25
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	80	306 [a]	< 5	63	117	27
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	90	308 [a]	4	53,5	135	51
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 2:1	10	100	298,5 [a]	2,4	44	127	49
Teil c									
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,45	≈ 1:1	3,26	50	225 [c]	55	130	—	5
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,06	≈ 1:1	3,26	75	167 [c]	45	95	—	8
Teil d									
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 1:1	10	50	226 [c]	83	84,5	—	7
[(C ₆ H ₅) ₃ P] ₂ PdCl ₂	0,35	≈ 1:1	0	80	222 [c]	91,5	84	—	10

[a] Rohaustrag vor der Vakuumdestillation zweimal mit $CaCl_2$ -Lösung, einmal mit Sodalösung gewaschen und über festem $CaCl_2$ getrocknet.

[b] $C_5H_{11}N$ = Piperidin. [c] Alkohol bei Normaldruck abdestilliert.

Arbeiten in neutralem Medium erfordert allerdings eine höhere Reaktionstemperatur als in saurem Medium bei sonst gleichen Bedingungen. Den großen Einfluß des Chlorwasserstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit sieht man daran, daß ohne Chlorwasserstoff trotz der höheren Temperatur kein Diester gebildet wird (s. Tabelle 4, Teil d).

Cyclododecatrien und Alkohol können in stöchiometrischem Mengenverhältnis zur Reaktion gebracht werden. Je nach Bedarf kann der Alkohol auch im Überschuß angewendet werden. Die Löslichkeit des Kohlenoxids im Reaktionsgemisch bei 300 atm genügt für die Umsetzung, so daß die Reaktion in einem technisch günstigen Druckbereich durchgeführt werden kann.

Der Einfluß der Verweilzeit und insbesondere das Zusammenspiel mit den einzelnen Parametern wurde in der in Abbildung 1 gezeigten Apparatur studiert (s. auch Tabelle 5).

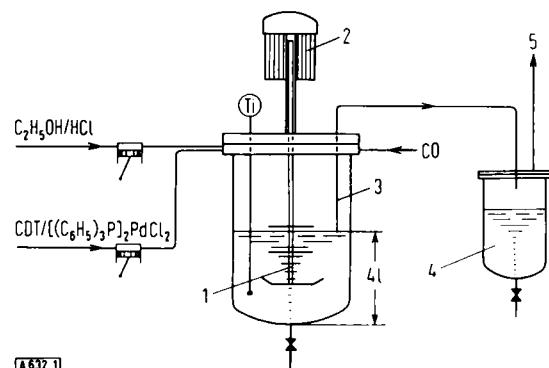


Abb. 1. Apparatur zur Carbonylierung von *trans,trans,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (CDT). 10-l-Hofer-Magnethührer-Hautautoklav mit Hastelloy-B-Auskleidung; kontinuierlicher Betrieb. 1 = Rührer, 2 = Magnet, 3 = Tauchrohr, 4 = Austragsgefäß, 5 = Abgasleitung.

Alkoholische Salzsäure und Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid in Cyclododecatrien werden in den 10-l-Autoklav gepumpt. Mit einem Tauchrohr, das so angebracht ist, daß sich stets 4 l Flüssigkeit im Autoklav befinden, werden Flüssigkeit und Gas kontinuierlich in ein druckloses Gefäß aus Glas ausgetragen. Der Abstand der Siebbleche am

Tabelle 5. Zusammenhänge zwischen Verweilzeit, Temperatur, Katalysatorkonzentration, Alkoholkonzentration, Mono- und Diesterbildung sowie Raum-Zeit-Ausbeute bei der Carbonylierung von *trans,trans,cls-1,5,9-Cyclododecatrien* (CDT). Katalysator: $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$; CODruck: 300 atm.

Temp. (°C)	Katalysator-konz. bez. auf Zulauf (Gew.-%)	Zulauf CDT (l/h)	Zulauf C ₂ H ₅ OH/HCl (l/h) [a]	Verweilzeit (h)	Raum-Zeit-Ausbeute kg ⁻¹ d ⁻¹	Monooester (%) im Austrag	Dieste (%)
75	0,06	0,8	0,8	2,4	1,8	26	0
105	0,06	1,33	1,33	1,5	3,9	33	13,5
105	0,04	1,33	1,33	1,5	3,7	30,5	10,5
105	0,04	1,66	1,66	1,2	4,8	30,4	5,5
105	0,05	1,7	0,85	1,6	3,8	31	2
115	0,05	1,85	1,0	1,4	4,7	43,5	6,5
					(Spitze 5,4)		
115	0,04	1,85	1,0	1,4	4,2	29,5	2,5
120	0,04	1,85	1,0	1,4	5,3	38,5	6
					(Spitze 5,9)		
120	0,03	1,85	1,0	1,4	4,0	30	2
120	0,02	1,85	1,0	1,4	2,4	17	0

[a] Säurezahl des Alkohols = 25.

Magnethubbrührer sowie Frequenz und Hubhöhe wurden für eine optimale Durchmischung der Gas- und Flüssigphase vorher in Modellversuchen bestimmt.

Tabelle 5 zeigt u.a., daß die Diesterbildung durch Verkürzung der Verweilzeit unterdrückt werden kann, da sich Cyclo-dodecendicarbonsäure-diäthylester nicht direkt aus Cyclo-dodecatrien, sondern aus dem Monoester bildet.

7. Wiederverwendbarkeit des Katalysators

Für die technische Nutzung der Synthese ist die Wiedergewinnung und Wiederverwendung des Katalysators von ausschlaggebender Bedeutung. Es erwies sich als zweckmäßig, den Komplex nicht als solchen zu isolieren, sondern ihn in Form eines „Katalysatorumpfes“, den man nach Abdestillation des Alkohols, des Cyclododecatriens und des Monooesters erhält, der Synthese wieder zuzuführen.

Die ersten Versuche wurden in Autoklaven mit Glaseinsätzen vorgenommen, um Fremdioneneinflüsse aus der Autoklavenwand auszuschließen. In Tabelle 4, Teil d, ist schon beschrieben worden, daß bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff höhere Temperaturen angewendet werden müssen, um gleichen Umsatz und gleiche Ausbeute zu erreichen. Damit nun aber die Katalysatorversuche mit und ohne Chlorwasserstoffzusatz bei annähernd gleichen Temperaturen durchgeführt werden konnten, wurde für die Versuche ohne HCl eine rund zehnmal höhere Katalysatorkonzentration gewählt und damit gleicher Umsatz und gleiche Ausbeute gewährleistet. Bei der Wiederverwendung des Katalysators ist der Zusatz von Halogenwasserstoffsäure notwendig, da

sonst der Katalysator bereits nach dem ersten Einsatz sogar in höherer Konzentration inaktiv ist.

In Abbildung 2 ist das Katalysatorverhalten in Gegenwart und Abwesenheit von HCl dargestellt.

In Anwesenheit von HCl ist der Katalysator noch bei dreimaliger Wiederverwendung ausreichend aktiv. Das Nachlassen der Wirksamkeit nach mehrfachem Einsatz beruht vorwiegend auf mechanischen Verlusten bei der Aufbereitung des Katalysatorumspones. In geringem Maße treten auch – namentlich bei höheren Temperaturen – Verluste durch Reduktion von Palladium(II) zu metallischem Palladium ein, eine Reduktion, die in noch stärkerem Maße beobachtet wird, wenn anstelle des Äthans das „wasserähnlichere“ Methanol eingesetzt wird.

Vorteilhaft ist der Zusatz von einem mol Triphenylphosphin pro g-Atom Palladium^[21] zum Katalysatorumpf.

8. Technische Gestaltung der Cyclododecadienkarbonsäureester-Synthese

Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse wurde eine Technikumsapparatur (Synthese und Aufarbeitungsteil) erstellt, in der Monoester kontinuierlich gewonnen werden konnte. Für unter Druck stehende Teile eignen sich nur Hastelloy-

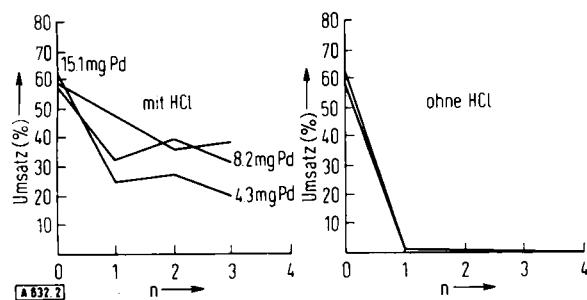


Abb. 2. Versuche zur Wiederverwendung des Katalysators. Versuche mit HCl (links): 75 °C, 300 atm CO, $\approx 0,055$ Gew.-% $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$, Molverhältnis Äthanol: Cyclododecatrien = 1,2 : 1; 3,3 Gew.-% HCl in C_2H_5OH . Versuche ohne HCl (rechts): 80 °C, 300 atm CO, 0,45 Gew.-% $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$, Molverhältnis Äthanol: Cyclododecatrien = 1,2 : 1.

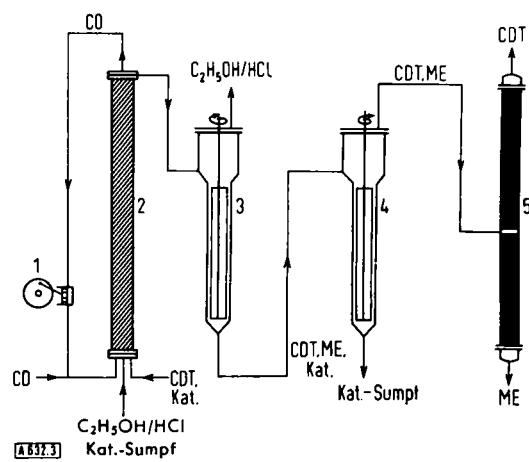


Abb. 3. Versuchsaapparatur für die technische Cyclododecadiencarbon-säureester-Synthese. 1 = Kreisgaspumpe, 2 = Reaktor, 3 = erster Dünnsschicht-Verdampfer, 4 = zweiter Dünnsschicht-Verdampfer, 5 = Koline. CDT = Cyclododecatrien, ME = Monoester.

[21] *N. v. Kutepow, K. Bittler, D. Neubauer u. H. Reis*, Dtsch. Pat.-Anm. B 79819 IVb/12o (BASF).

Legierungen, speziell Hastelloy B; Niederdruckteile können aus Glas sein. Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsapparatur.

In einem mit Hastelloy B ausgekleideten 3-l-Reaktor werden HCl-haltiger Alkohol mit gelöstem Rückkatalysatorsumpf, Cyclododecatrien mit Frischkatalysator und technisches Kohlenoxid (300 atm) zudosiert. Unumgesetztes Kohlenoxid wird in den Reaktor zurückgeführt, inerte Gase werden am Reaktor als Abgas ausgeschleust. Der Reaktoraustrag wird im ersten Dünnsschichtverdampfer vom Alkohol befreit. Der Alkohol wird kondensiert und der Reaktion nach Zugabe von Chlorwasserstoff wieder zugeführt. Im zweiten

Dünnsschichtverdampfer erfolgt die Abtrennung des den Katalysator enthaltenden Sumpfes von unumgesetztem Cyclododecatrien und Monoester. Der größte Teil des Katalysatorsumpfes wird ebenfalls der Synthese wieder zugeführt. Das Dampfgemisch Monoester und Cyclododecatrien aus dem zweiten Dünnsschichtverdampfer wird in eine Trennkolonne geleitet, wobei unumgesetztes Cyclododecatrien als Überkopfprodukt erhalten wird. Der reine Cyclododecadien-carbonsäureäthylester fällt als Sumpf am Fuß der Kolonne an. Die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Cyclododecatrien, beträgt 90 %.

Eingegangen am 11. Januar 1968 [A 632]

ZUSCHRIFTEN

Photochemische Synthese von substituierten 5H- und 7H-Benzocycloheptenen^[1]

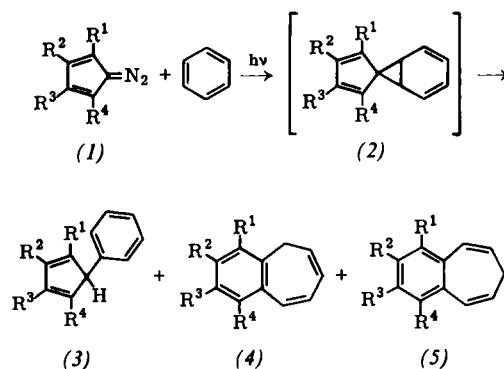
Von H. Dürr und G. Scheppers^[*]

Herrn Professor A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Photolyse von 5-Diazocyclopentadienen in Olefinen führt über die intermediär auftretenden Cyclopentadienylidene durch Addition zu Spiroheptadienen oder durch Insertion zu Alkenylcyclopentadienen^[2].

Wir fanden, daß die bei der Photolyse der 5-Diazocyclopentadiene (1a)–(1d) in Benzol zu erwartenden Spironorcaradiene (2) unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sind, sondern sich umlagern^[3]. Neben den Phenylcyclopentadienen (3) entstehen in einer unseres Wissens neuartigen Umlagerung die 5H- und/oder 7H-Benzocycloheptene (4) bzw. (5). Welches Produkt man isoliert, hängt von der Art der Substituenten R¹–R⁴ ab (Tabelle).

Die Verbindungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert, (5a) auch chemisch durch Hydrierung zum 1,2,3,4-Tetraphenyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten^[4a], das mit einem aus Cyclohepten^[4b] und Tetraphenylcyclopentadienon hergestellten Produkt übereinstimmt^[5].



Benzol/Petroläther (Kp = 60–90 °C) (1:9) an Kieselgel chromatographiert. Zuerst verläßt (5a) die Säule. (3a) und (5a) werden im Eluat durch Dünnsschichtchromatographie sowie IR- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

(4a): IR (KBr): 3030 (st), 2970 (st), 1630 (s), 1435 (m) cm⁻¹. NMR (CDCl₃): δ = 2,49 ppm (t, 2H, 7Hz); 5,6–6,1 (t, 2H, 7Hz); 6,41 (d, 2H, 9,5 Hz); 6,90 und 7,20 (20 H).

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 752]

[*] Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. G. Scheppers
Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] 5. Mitteilung über die Photochemie kleiner Ringe. – 4. Mitteilung: H. Dürr, Angew. Chem. 79, 1104 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1084 (1967).

[2] H. Dürr u. G. Scheppers, Chem. Ber. 100, 3236 (1967).

[3] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967).

[4a] Wir danken Herrn Professor Wittig für eine Probe der Substanz.

[4b] G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. R. Pohlke, ibid. 94, 3276 (1961).

[5] F. G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 138 (1964).

Oxidationsprodukte des Phosphorins

Von K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach und U. Schoeler^[*]

Herrn Professor A. Steinhofer zum 60. Geburtstag gewidmet

Lösungen von 2,4,6-Triphenylphosphorin und anderen arylierten Phosphorinen in Benzol werden beim Schütteln mit konz. HClO₄ oder H₂SO₄ tiefblau, lassen sich mit Wasser oder wässriger Natriumacetatlösung entfärbten und geben mit starken Säuren, jetzt auch nichttoxisierenden Säuren wie Trifluoressigsäure, wieder eine Blaufärbung.

Da die Blaufärbung zunächst nur mit oxidierenden Säuren eintritt, muß es sich um eine Oxidationsreaktion und nicht

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeuten (%) an (3)	(4)	(5)	Fp (°C) (3)	(4)	(5)
(a)	C ₆ H ₅	5	0	52	254	—	243			
(b)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	0	0	18–21	—	—	117–119
(c)	Cl	Cl	Cl	Cl	16–17	16–17	0	39–40	78–80	—
(d)	o-Phenylen		o-Phenylen		0		45–50	—	90–100	

Arbeitsvorschrift:

1,00 g (2,60 mmol) (1a) wurde in 200 ml destilliertem Benzol unter N₂ eine Stunde mit einem Philips-Quecksilber-Hochdruckbrenner (HPK 125, $\lambda = 280$ nm, Pyrex-Filter) bestrahlt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde 2-mal mit

um eine reine Protonierung des Phosphors handeln. Ist die Oxidation einmal eingetreten, dann wird das Oxidationsprodukt auch durch nichttoxisierende Säuren in das blaue Salz umgewandelt, das mit Basen wieder in das farblose, nichtprotonierte Produkt übergeht. Bei der Oxidation ent-