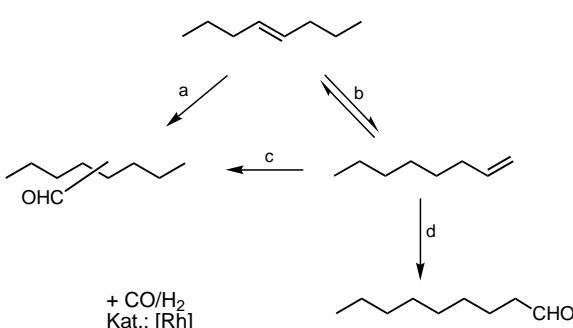


Neuartige oxyfunktionalisierte Phosphonitliganden für die Hydroformylierung isomerer *n*-Olefine

Detlef Selent,* Klaus-Diether Wiese, Dirk Röttger und Armin Börner*

Die Hydroformylierung (Oxosynthese) zählt zu den wichtigsten homogen katalysierten Verfahren in der Industrie. Der hohe wirtschaftliche Stellenwert dieser C-C-Verknüpfungsreaktion resultiert aus der im Maßstab von >6 Mio t a⁻¹ erfolgenden Bereitstellung von Aldehyden und Folgeprodukten für die Weichmacherindustrie mit Propylen als wichtigstem Edukt.^[1] Anwendungsseitige Erkenntnisse zeigen Vorteile weichmachender Ester mit geringem Verzweigungsgrad und C-Zahlen ab 9 in der Alkoholkomponente. Als Oleinrohstoff bietet sich dafür ein technisches Octengemisch an, für das die vollständige Umsetzung aller enthaltenen Isomere und die Steuerung der Regioselektivität zugunsten der terminalen Produktaldehyde gleichermaßen wichtig sind (Schema 1). Beiden Parametern kann bisher nur durch



Schema 1. Isomerisierende Hydroformylierung interner Olefine am Beispiel von 4-Octen. a) Hydroformylierung, b) Isomerisierung, c), d) Hydroformylierung.

Cobaltkatalysatoren bei Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen entsprochen werden. Charakteristisch sind hierbei Produktivitäten von 0.1–0.4 t m⁻³ h⁻¹ und Selektivitäten zum terminalen Aldehyd von 50–85 %, die mit 0.1–1 % Co bei Drücken von 80–350 bar und Temperaturen von 160–190 °C erreicht werden, sowie eine unerwünschte, ausgeprägte Hydrieraktivität.^[1]

Die Beseitigung der genannten Nachteile, z.B. durch den Einsatz neuartiger Metallkomplexe, Liganden und Technolo-

[*] Dr. D. Selent, Prof. Dr. A. Börner

Institut für Organische Katalyseforschung
an der Universität Rostock e.V.
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)

Fax: (+49) 381-4669324
E-mail: detlef.selent@ifok.uni-rostock.de,
armin.boerner@ifok.uni-rostock.de

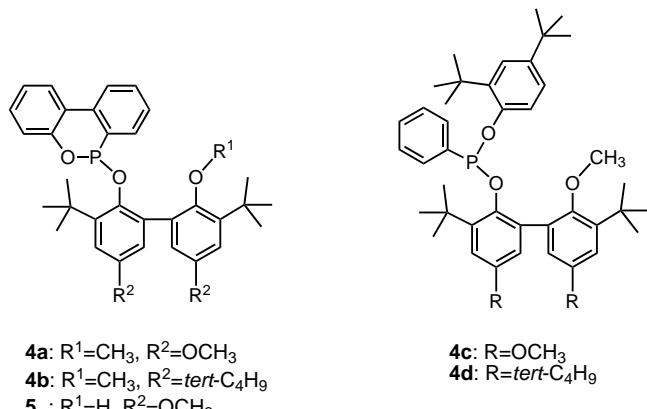
Dr. K.-D. Wiese, Dr. D. Röttger
Oxeno Olefin GmbH
Paul-Baumann-Straße 1, 45764 Marl (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

gien, ist eine der aktuellen Herausforderungen auf diesem Gebiet. Für die Umsetzung terminaler langkettiger Olefine existieren bereits hochselektive Rhodiumkatalysatoren, basierend auf zweizähnigen Arylphosphiten und Diphosphanen mit großem Bißwinkel.^[2] Bezuglich interner Olefine weisen diese aber nur bei kurzkettigen Homologen wie 2-Buten eine technisch verwertbare Aktivität auf.^[1, 3] Thermisch stabilere Diphosphane mit starrer zweizähniger Struktur und der Tendenz zur *trans*-Koordination ermöglichen *n*-Selektivitäten von bis zu 86 % *n*-Nonanal aus *trans*-Octen-4 bei sehr niedrigen Umsatzfrequenzen von 15 h⁻¹.^[4] Für terminale Olefine ist die erzielte Regioselektivität bei Einsatz von Diphosphanen ausgewählter Struktur unter Voraussetzung einer irreversiblen Olefininsertion auch theoretisch begründbar.^[5] Dagegen steht eine Strukturvorhersage für Liganden, die *n*-Selektivität und im Sinn der Zielstellung notwendigerweise auch eine Olefinisomerisierung induzieren, noch aus.

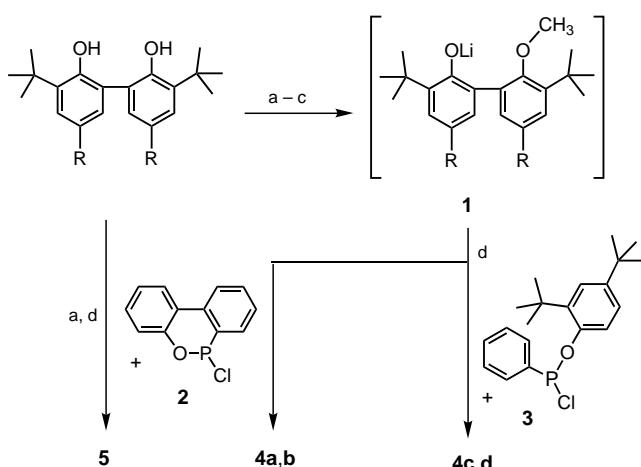
Phosphonigsäureester fanden als Liganden bisher wenig Anwendung in der homogenen Katalyse.^[6] Beispiele zur Oxoreaktion gibt es für das reaktionsfreudige Propylen als Edukt.^[6c] Nachfolgend demonstrieren wir, dass Verbindungen dieser Klasse für die Hydroformylierung langkettiger Olefine hervorragend geeignet sind.

Für unsere Untersuchungen wählten wir die einfach zugänglichen und konformativ flexiblen Phosphonite **4a–d** und **5** welche jeweils in 2'-Stellung eine zweite Donorfunktion enthalten. Die Etherphosphonite **4a–d** sind ausgehend von



den entsprechenden Bisphenolen durch partielle Deprotonierung mit Benzylkalium, nachfolgende Veretherung mit Methyliodid, In-situ-Bildung der Lithiumphenolate **1** mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit 6-Chlor-6*H*-dibenz[*c,e*]-1,2-oxaphosphorin **2**^[7] bzw. Phenylphosphonigsäure(2,4-di-*tert*-butylphenyl)ester-chlorid **3** zugänglich (Schema 2). Das Phenol **5** wurde durch Umsetzung des entsprechenden Bisphenolmonokaliumsalzes mit **2** synthetisiert. Die Bildung von Diastereomeren ist für **4a–d** und **5** spektroskopisch belegt.^[8]

Die katalytischen Eigenschaften der neuen Liganden wurden zunächst anhand der Hydroformylierung von 1-Octen getestet (Tabelle 1). Schon bei niedrigen Rhodiumkonzentrationen von ca. 14 ppm ergaben sich Reaktionen mit außerordentlich hohen Anfangsaktivitäten und fast quantitativen



Schema 2. Synthese von **4a–d** und **5**: a) 1 Äquiv. C_7H_7K , THF, 30 min bei 0°C ; b) CH_3I , THF, 8 h bei 55°C ; c) $nBuLi$, THF/Hexan, 30 min bei -20°C ; d) Umsetzung mit **2** bzw. **3**: 4 h bei 25°C ; 55–85%. **2** wurde entsprechend Lit. [7], **3** durch Reaktion von $PhPCl_2$ mit 2,4-Di-*tert*-butylphenol in Gegenwart von Pyridin in THF/Et₂O (85/15) hergestellt.

Tabelle 1. Hydroformylierung von 1-Octen:^[a] Einfluss des Liganden.

Ligand	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] ^[b]	<i>n/iso</i> ^[b]	TOF [h^{-1}] ^[c]
4a	1.5	97	1.22	>46 000 ^[d]
4b	1.5	93	0.90	>46 000 ^[d]
4c	3	89	0.66	17 570
4d	3	98	0.61	>46 000 ^[d]
5	1	94	1.03	>83 600 ^[d,e]

[a] Die Versuche wurden in einem 200-mL-Autoklaven mit $[1\text{-Octen}]_0 = 1.692 \text{ M}$ bei 120°C in Toluol unter einem konstanten Druck von 50 bar CO/H_2 (1/1) mit [(acac) $\text{Rh}(1,5\text{-cyclooctadien})$] (acac = Acetylacetonat-Anion) als Katalysatorvorstufe durchgeführt. $[\text{Rh}] = 0.1078 \text{ mM}$, $\text{Rh:P}(1\text{-Octen}) = 1:5:15700$. [b] Gaschromatographisch bestimmt, mit *iso* sind alle verzweigten Aldehyde gemeint. [c] Umsatzfrequenz in mol Aldehyd pro mol Katalysator pro Stunde bei 20% Umsatz, berechnet auf Basis des mit einem Hitec-Gasdurchflussmesser der Fa. Bronkhorst (NL) bestimmten Gasverbrauches. [d] Messbereichsgrenze. [e] 71% Umsatz in 8 min.

Umsätzen ohne nachweisbare Olefinhydrierung und Alkoholbildung. Hinsichtlich des Ligandeneinflusses liefern die vom starren Oxaphosphorin **2** abgeleiteten Derivate **4a, b** und **5** die aktivsten Katalysatoren. Herausragend ist der Katalysator mit dem Phosphonitphenol **5**, einem weiteren Prototyp einer bisher in der Hydroformylierung nicht etablierten Ligandenklasse. Auf der Basis von GC-Analyse und der im Messbereich registrierten Gasaufnahme wurde bis 71% Umsatz eine durchschnittliche Umsatzfrequenz $>83\,000 \text{ h}^{-1}$ ermittelt. Zusätzliche Informationen zur Aktivität des mit **5** gebildeten Katalysators lieferte die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit (Tabelle 2): Selbst bei 60°C ist ein quantitativer Umsatz bei vernachlässigbarer Doppelbindungsomerisierung im Substrat realisierbar. Das Maximum der *n*-Selektivität bei 80°C kann mit dem unterschiedlichen Einfluss von *T* auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit des Substrates und das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Hydrogenolyse der intermediären Acylrhodiumkomplexe (r_n/r_{iso}) erklärt werden, wenn diese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse ist.^[9]

Tabelle 2. Hydroformylierung von 1-Octen mit **5**: Temperaturabhängigkeit.^[a]

<i>T</i> [$^\circ\text{C}$]	<i>t</i> [h]	Ausb. [%]	<i>n/iso</i>	int. Aldehyd. ^[b]	TOF [h^{-1}] ^[c]
120	1	94	1.03	+	83 600 ^[d,e]
100	1	96	1.30	+	>46 000 ^[d]
80	1	92	1.57	(+) ^[f]	45 370
70	2	93	1.43	(+) ^[f]	24 020
60	4	98	1.39	— ^[g]	7070

[a] Reaktionsbedingungen, außer Temperatur, siehe Tabelle 1. [b] 3-, 4-Aldehyde nach Doppelbindungsomerisierung (gaschromatographisch bestimmt). [c]–[e] Siehe Fußnoten [c]–[e] in Tabelle 1. [f] 1.6% (bei 80°C) bzw. 0.5% (bei 70°C) 2-Ethylheptanal, kein 2-Propylhexanal. [g] 2-Octen-Chemoselktivität: 1.2%.

Untersuchungen zur isomerisierenden Hydroformylierung wurden mit einem aus der Butendimerisierung erhaltenen *n*-Octengemisch mit 3.3% 1-Octen durchgeführt. Bei 140°C und 20 bar – günstigen Bedingungen für die Olefinisomerisierung – liefert der mit **4a** gebildete Katalysator ca. 35% *n*-Pelargonaldehyd bei einer parallel zum verwendeten P:Rh-Verhältnis steigenden Aktivität (Tabelle 3).

Tabelle 3. Hydroformylierung^[a] von isomeren *n*-Octenen^[b] mit **4a**: Einfluss des Verhältnisses Ligand:Metall.

P:Rh	Ausb. [%]	TOF [h^{-1}] ^[c]	<i>n</i> -Nonanal [%] ^[d]	ROH [%] ^[e]
1:1	66	2270	35.1	2.2
2:1	82	3550	35.2	2.2
5:1	88	5350	35.1	2.2
10:1	93	7390	35.4	1.6

[a] Durchführung siehe Fußnote [a] in Tabelle 1, Bedingungen: $T = 140^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ bar CO}/\text{H}_2$ (1/1); $t = 6 \text{ h}$. [b] 3.3% 1-Octen, 48.4% (*Z*)- und (*E*)-2-Octen, 29.2% (*Z*)- und (*E*)-3-Octen, 16.4% (*Z*)- und (*E*)-4-Octen, 2.1% gerüstisomere Octene, 0.6% Octan. [c] Umsatzfrequenz bei 20% Umsatz. [d] Anteil an der Gesamtaldehydmenge (vier Isomere). [e] Gesamtkalkulationsausbeute, bezogen auf eingesetzte Olefinmenge. *n*-Octan-Selektivität: <1.4%.

Ein überraschendes Ergebnis liefert der Austausch des Methylethers **4a** durch das Phenol **5** (Tabelle 4). Die *n*-Selektivität steigt ab Verhältnissen von P:Rh = 10:1 auf über 45%.^[10] Die bei dreifacher Oleinkonzentration ermittelte Umsatzfrequenz entspricht Aldehydausbeuten von $287 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Tabelle 4. Hydroformylierung^[a] von isomeren *n*-Octenen^[b] mit **5**: Einfluss des Verhältnisses Ligand:Metall.

P:Rh	Ausb. [%]	TOF [h^{-1}] ^[c]	<i>n</i> -Nonanal [%] ^[d]	ROH [%] ^[e]
1:1	21	540	31.7	0.6
5:1	38	1000	41.0	1.4
10:1	52	1320	47.8	1.4
20:1	77	3120	45.9	2.0
50:1	86	2840	47.9	0.8
50:1 ^f	73	18710	41.8	0.8

[a]–[e] Siehe Fußnoten [a]–[e] in Tabelle 3. [f] [Octenisomere]₀ = 5.08 M.

Die Eigenschaften des mit dem Liganden **5** gebildeten Katalysators werden zurzeit im Detail untersucht. Interessant sind in diesem Zusammenhang Literaturhinweise zur Inhibition der Hydroformylierung als auch zur Steigerung der Olefin-Isomerisierungsaktivität bei Einsatz von Rhodiumka-

talsatoren mit Phosphanliganden, die mit Brønsted-Säuren funktionalisiert wurden.^[11, 12] Eine Variation der protonenaktiven Gruppe in **5** hinsichtlich Donorvermögen und Acidität (SH, COOH usw.) sowie der Ringgröße eines potentiell hemilabilen Chelatkplexes bietet Potential für weitere Ligandenmodifizierungen.^[13]

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen erstmals, dass die Produktivitäten und Selektivitäten der technisch etablierten Hochdruckverfahren mit Rhodiumkatalysatoren schon bei stark herabgesetzter Metallkonzentration und milden Reaktionsbedingungen, charakterisiert durch eine um 20–50 Grad niedrigere Temperatur und um 60–330 bar verminderten Druck, erreicht, und bezüglich der Unterdrückung der Hydrieraktivität sogar übertroffen werden. Die Einführung zusätzlicher Oxygruppen in einzähnige Phosphorliganden gewährleistet gleichzeitig die notwendige hohe Isomerisierungsaktivität des Katalysators und die Tendenz zur Hydroformylierung am Kettenende. Dies übertrifft insgesamt die optimistischen Einschätzungen zum Entwicklungspotential von Rhodiumkatalysatoren für die isomerisierende Hydroformylierung interner Olefine.^[4, 10]

Eingegangen am 24. November 1999 [Z14311]

- [1] a) C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1996**, S. 3–25; b) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048–1067.
- [2] a) C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535–5543; b) M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081–3089; c) B. Moasser, W. L. Gladfelter, D. C. Roe, *Organometallics* **1995**, *14*, 3832–3838; d) L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616–11626; e) C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmüller, B. R. Proft, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 63–70.
- [3] E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (UCC Corp.), EP-B 0214622, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 25126m].
- [4] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 349–351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *111*, 336–338.
- [5] D. Gleich, R. Schmid, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4828–4834.
- [6] Als Liganden in der asymmetrischen Hydrierung: a) M. T. Reetz, A. Gosberg, R. Goddard, S.-H. Kyung, *Chem. Commun.* **1998**, 2077–2078; b) D. Haag, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Organometallics* **1998**, *17*, 398–409; als Liganden in der Hydroformylierung: c) H. Urata, Y. Wada (Mitsubishi Chemical Corp.) WO-A 9843935, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 289879h].
- [7] H.-J. Kleiner (BASF AG) EP-B 0582957 A1, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 270819f].
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden umfassend charakterisiert. Experimentelle Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [9] Bei der Hydroformylierung von Styrol nimmt aufgrund der unterschiedlichen Aktivierungsparameter die Hydrogenolysegeschwindigkeit für die *n*-Acylrhodiumverbindung mit steigender Temperatur stärker zu als die der Isoacylrhodiumverbindung: J. Feng, M. Garland, *Organometallics* **1999**, *18*, 417–427.
- [10] Bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von *trans*-2-Buten bewirkt Ru₃CO₁₂ als Isomerisierungskatalysator Zusatz einen Anstieg der *n*-Selektivität: M. Beller, B. Zimmermann, H. Geissler, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1301–1305.
- [11] A. M. Trzeciak, J. J. Ziolkowski, T. Lis, R. Choukroun, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 87–97.

- [12] H. Schumann, V. Ravindar, L. Meltser, W. Baidossi, Y. Sasson, J. Blum, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *118*, 55–61.
- [13] Die von einfachen Phenolen abgeleiteten Phosphonite 6-(2-*tert*-Butyl-4-methoxyphenyl)dibenz[c,e]-1,2-oxaphosphorin und Phenylphosphonigsäuredi(2,4-di-*tert*-butyl)phenylester gaben unter den in Tabelle 4 angegebenen Bedingungen und bei einem Rh:P-Verhältnis von 1:10 *n*-Selektivitäten von 37.1 bzw. 32.3 %.

Hoch regioselektive Oxygenierung von C-H-Bindungen: Diamidmangankomplexe mit angebundenem Substrat als Katalysatormodelle**

Rayane F. Moreira, Paul M. Wehn und Dalibor Sames*

Die Funktionalisierung des Kohlenwasserstoffgerüsts einer organischen Verbindung ist eine große Herausforderung mit weitreichender Bedeutung.^[1] Die regioselektive Funktionalisierung von C-H-Bindungen komplexer organischer Verbindungen hat ein großes Synthesepotential,^[2] wobei der katalytische oder reagensabhängige Einschub eines Sauerstoff-,^[3] Kohlenstoff-,^[4] oder Boratoms^[5] in C-H-Bindungen von besonderem präparativem Nutzen wäre. Um solche anspruchsvollen Ziele zu erreichen, müssen Verbindungen entworfen werden, die organische Substrate sowohl erkennen als auch derivatisieren können.^[6]

Dazu bedienten wir uns der Kombination aus Metallkatalyse und molekularer Erkennung und entwarfen Systeme aus einer Metallkomplexeinheit und einem Erkennungsbereich, die über ein geeignetes Molekülgerüst miteinander verbunden sind (**III**, Schema 1). Bei unserer Suche nach neuartigen Metallkatalysatoren, die zum Atomtransfer befähigt sind, prüften wir zunächst festphasengebundene Metallkomplexe.^[7] Aus den vielversprechendsten Metallkomplexen, die aus dem Screeningprozess hervorgehen, sollten dann letztlich Metallkomplex-Rezeptor-Konstrukte des allgemeinen Typs **III** abgeleitet werden können. Rasch wurde uns das Ausmaß des Problems bewusst und wir erkannten den Bedarf nach einfacheren Modellsystemen, die eine leichtere Bewertung der Eigenschaften der Metallkomplexe (unter Bedingungen, die denen bei der Substratannäherung bei Enzymen ähneln) erlauben. Wir schlügen daher Verbindungen des Typs **II** vor,

[*] Prof. D. Sames, R. F. Moreira, P. M. Wehn
Department of Chemistry
Columbia University
New York, NY 10027 (USA)
Fax: (+1) 212-932-1289
E-mail: sames@chem.columbia.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Columbia University und von der Camille and Henry Dreyfus Foundation unterstützt. P.M.W. dankt dem REU-NSF-Programm für ein Sommer-Stipendium. Wir danken Dr. J. B. Schwarz für die Manuskript-Vorbereitung und Dr. Y. Itagaki für die MS-Daten.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.