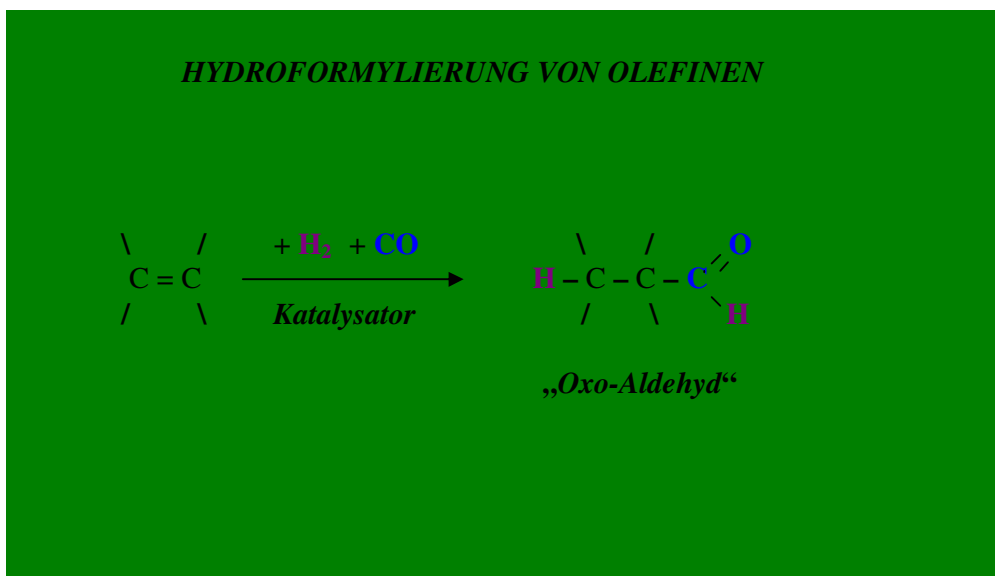


Carboxylic Acid Esters Produced by Hydroformylation of Olefins

Abstract: Competing with the formation of oxo-aldehydes, the rhodium-catalyzed hydroformylation of olefins in benzil at low pressure affords the corresponding α -benzoylbenzyl carboxylates as the result of a four-component reaction. In addition, the rhodium-benzil system is an efficient catalyst for carbon-carbon double bond migrations.

Einleitung

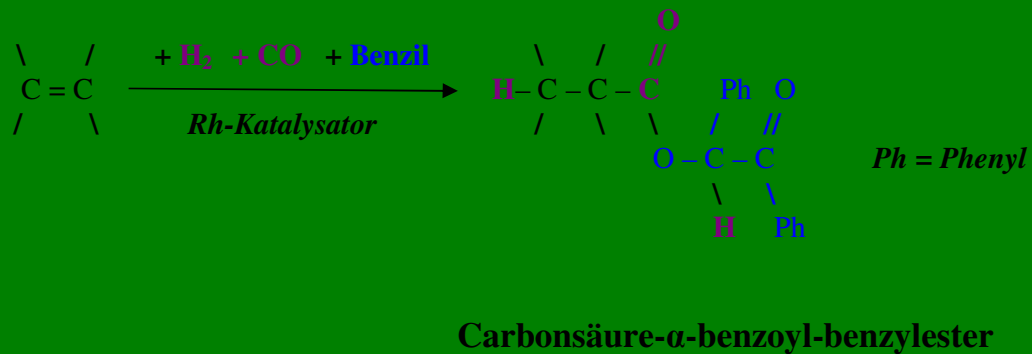
Die homogen-katalysierte Hydroformylierung stellt eine *Dreikomponenten-Reaktion* dar, bei der Olefine mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu den sogenannten **Oxo-Aldehyden** umgesetzt werden. Dieser Prozeß läßt sich formal in zwei Schritte zerlegen: Olefin-Hydrierung und CO-Insertion in eine der dabei gebildeten CH-Bindungen. Er wird aber nach den Gesetzen der Thermodynamik erst durch eine Kopplung der genannten Reaktionsschritte möglich, weil nur



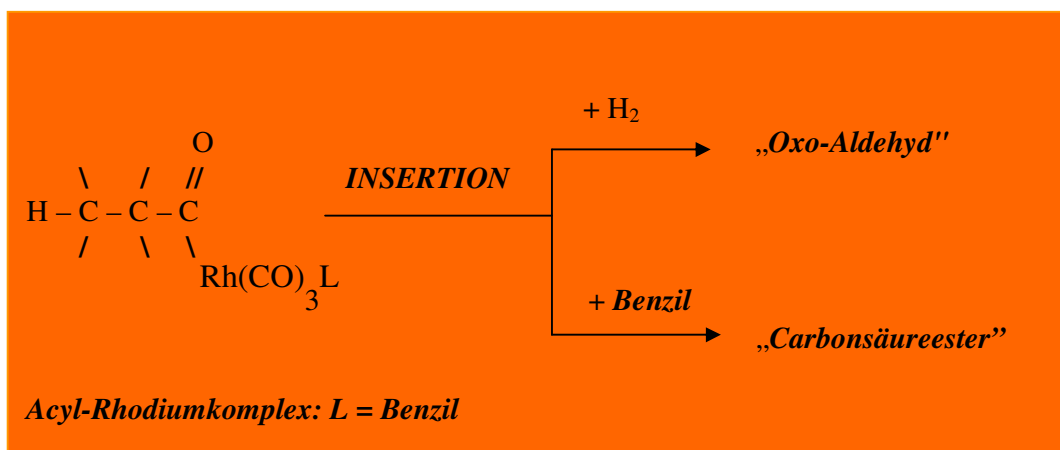
die Anlagerung von Wasserstoff an Olefine freiwillig abläuft und damit die *Freie Energie* für die CO-Einschiebung zur Verfügung stellen muß. So ist auch die Bildung der Aldehyde ein komplexer Vorgang, der sich am zentralen Metallatom (*Co* oder *Rh*) des Katalysators in sechs Reaktionsstufen vollzieht. Hierbei wechseln sich „oxydative Addition“ und „reduktive Eliminierung“ in bestimmter Reihenfolge ab.

Charakteristische Merkmale der Carbonsäureester-Synthese

Führt man die eingangs beschriebene Hydroformylierung mit einem **Rhodiumkatalysator** in **Benzil** als „Lösungsmittel“ durch, so werden auf Kosten der **Oxo-Aldehyde** die um ein Molekül Benzil reicheren **Carbonsäure- α -benzoyl-benzylester** gebildet. Die Erzeugung der betreffenden Ester stellt eine *Vierkomponenten-Synthese* mit acht Zwischenstufen dar. Von diesen



kommt dem abgebildeten *Acyl-Rhodiumkomplex* eine Schlüsselstellung zu, weil aus ihm sowohl die *Oxo-Aldehyd* als auch die *Carbonsäureester* durch Insertion von Wasserstoff bzw. von Benzil in die vorliegende Kohlenstoff-Rhodium-Einfachbindung hervorgehen. Als Bestä-



tigung für das postulierte Reaktionsschema darf man die starke Unterdrückung der Esterbildung bei hohem Wasserstoff-Partialdruck im Synthesegas werten. Im gleichen Sinne wirkt auch eine Steigerung des Kohlenmonoxid drucks, weil damit eine zunehmende Verdrängung des Liganden *L* aus dem *Acyl-Rhodiumkomplex* verbunden ist. Im Gegensatz dazu gibt es für die Entstehung der *α -Benzoyl-benzyl-carbonsäureester* auf dem Wege einer *gekreuzten Tischtschenko-Reaktion* zwischen dem *Oxo-Aldehyd* und *Benzil* keine experimentellen Hinweise.

Dr. Kaspar Bott, Mannheim im Februar 2010

LITERATURE

- K. Bott (Chemische Werke Hüls AG), DOS 2 306 405, **1973**.
 K. Bott, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 851 (1973).
 K. Bott, Chem. Ber. **108**, 997-1002 (1975).
 K. Bott, "Carboxylic Acid Esters Produced by Low Pressure Hydroformylation of Olefins in Benzil", *Symp. Rhodium Homogeneous Cat.*, Proceedings **1978**, 106, Veszprem, Hungary.