

4. Untersuchungen zu Hydroesterifizierungen und Hydroalkoxycarbonylierungen unter Cobalt-Katalyse

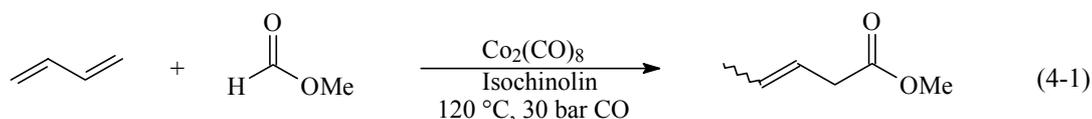
Cobalt zählt zu den essentiellen Spurenelementen, ohne die das Leben in der heutigen Form nicht möglich wäre.^[213] Doch neben seiner bedeutenden Rolle in biologischen Prozessen wie beispielsweise dem Cobalamin (= Vitamin B₁₂)^[214] ist es auch in der Medizin, der Technik, der verarbeitenden und der chemischen Industrie von großem Wert.^[215, 216] So wird das Isotop ⁶⁰Co in der Diagnostik und der Therapie eingesetzt^[217] und intensiv untersucht^[16], in technischen Bereichen dient Cobalt als Legierungsbestandteil^[220] und in der Glasindustrie - in Form seiner Salze - als Pigment.^[221] Die chemische Industrie benutzt Substanzen auf der Basis von Cobalt schon seit langem als *Katalysator*, so beispielsweise in der Fischer-Tropsch-Synthese.^[14a, 16d, 222, 223] Für die vorliegende Arbeit von größtem Interesse ist die Fähigkeit von Cobalt-Verbindungen, Carbonylierungen wie Hydroformylierungsreaktionen zu katalysieren.^[9] Ein Beispiel, das bereits in der Einleitung geschildert wurde, ist das BASF-Verfahren zur Herstellung von Dimethyladipat (Adipinsäuredimethylester) aus Butadien durch zweifache Hydroalkoxycarbonylierung mit Methanol und Kohlenmonoxid.^[30 - 32]

Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß es zweckmäßig für die Mehrzahl der Cobalt-katalysierten Verfahren ist, wenn eine tertiäre Stickstoff-Base (z. B. Pyridin oder Isochinolin) zugegen ist.^[224, 225] Diese hat einen stabilisierenden Einfluß auf die Katalysatorspezies und zeigt einen dirigierenden Effekt bei der Regioselektivität hin zu linearen Reaktionsprodukten. Wie aus einer japanischen Patentschrift hervorgeht, führt die Kombination von Dicobaltoctacarbonyl, Co₂(CO)₈, mit einer Stickstoff-Base auch im Falle der *Hydroesterifizierung von Butadien* mit Methylformiat gemäß Gleichung 4-1 zum Erfolg. Die Reaktion verläuft bei einem Kohlenmonoxid-Stützdruck

von nur 30 bar unter vergleichsweise milden Bedingungen (BASF-Verfahren: 300 - 1000 bar), doch relativ hohe Katalysatorkonzentrationen machen das Verfahren unattraktiv.^[226] Überdies ist die Verwendung von tertiären Stickstoff-Basen wie Pyridin, Isochinolin oder Derivaten davon in größeren Mengen (d. h. *als Cosolvens*) gerade bei

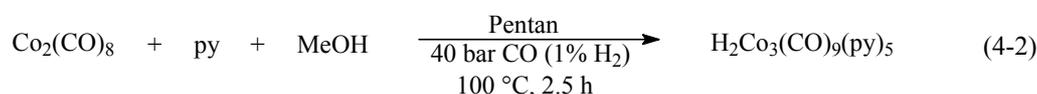
¹⁶⁾ Eine allein für das Jahr 1997 durchgeführte simple Recherche in der Datenbank MEDLINE (Suchanfrage: "60Co or Co-60") ergab 78 Treffer;^[218] eine entsprechende Suche im Titelfeld des SCIENCE CITATION INDEX wies 31 Einträge aus.^[219]

Reaktionen von Dienen essentiell,^[225] was bei der Produktisolierung wegen der aufwendigen Abtrennung nachteilig ist.



4.1. Untersuchungen zur Hydroesterifizierung von 1-Octen und Butadien

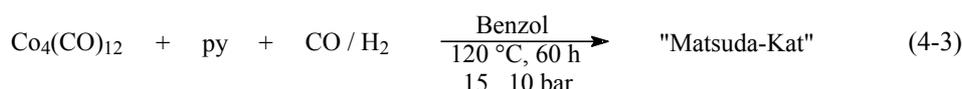
Aufgrund der verwendeten hohen Katalysatorkonzentrationen lassen sich zahlreiche Patente finden, die sich mit der Katalysatorrückgewinnung in Cobalt-katalysierten Verfahren auseinandersetzen.^[227] Bezüglich der für die Katalyse notwendigen, in größeren Mengen jedoch unerwünschten Stickstoff-Basen (N-Base) sind Bestrebungen unternommen worden, Katalysatorzusammensetzungen zu finden, die ohne zusätzliche Promoter aktiv sind. Diese werden zum Beispiel aus Cobaltcarbonylen, der jeweiligen N-Base, Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt und isoliert.^[228] Sie weisen bisweilen eine höhere Aktivität auf als die aus separaten Komponenten zusammengestellten Katalysatormischungen und bedürfen keiner vorherigen Aktivierung mit Wasserstoff^[229] oder zusätzlichen N-Base. Ein solcher Katalysator beispielsweise der Art $[\text{H}_2\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{py})_5]$ (py = Pyridin) wurde von A. Matsuda aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Gegenwart von Pyridin unter CO/H_2 -Druck erzeugt und die Zusammensetzung aus Elementanalysen (C, H, N, Co) ermittelt (Gl. 4-2).^[228]



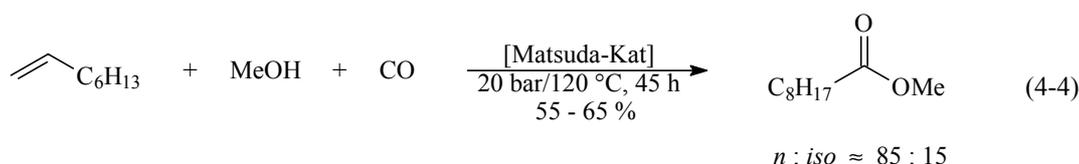
Im Gegensatz zur oben erwähnten Hydroesterifizierung von Butadien (Gl. 4-1) liegt hierbei eine Hydrido-Spezies vor. Solche Hydridocobalt-Verbindungen neigen zur Dissoziation in ionische Zwischenstufen, die in Katalysen als aktive Spezies - zum Beispiel $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ - angenommen werden. Darüber hinaus ist bereits eine N-Base in der von A. Matsuda isolierten Katalysatorlösung vorhanden, weshalb in den nachfolgenden

Experimenten zur Hydroformylierung und auch Hydroalkoxycarbonylierung keine zusätzliche N-Base eingesetzt werden mußte.^[228]

Geplant war nun, die Katalysatormischung von A. Matsuda in der Hydroesterifizierung von Butadien analog Gleichung 4-1 zu testen. Vordergründiges Ziel war dabei die Vermeidung zusätzlicher N-Basen sowie die Durchführung der Reaktionen in Gegenwart deutlich geringerer Katalysatorkonzentrationen.

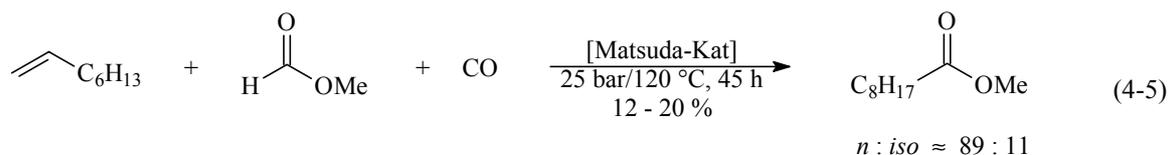


Die Erzeugung des Pyridin-haltigen Cobalt-Katalysators ("*Matsuda-Kat*"; Gl. 4-3)¹⁷⁾ sowie eine Überprüfung der Aktivität der erhaltenen Katalysatorkomposition durch Hydroalkoxycarbonylierung von *1-Octen* erfolgte in Anlehnung an die Patentvorschrift von A. Matsuda.^[228] Dabei werden in Gegenwart von 1.5 mol-% [Co] im Laufe von zwei Tagen 55 - 65 % Octen zu den korrespondierenden Estern umgesetzt. Man erhält ein *n/iso*-Verhältnis von etwa 85 : 15, wobei unerwünschte Nebenprodukte zu weniger als 4 % im Reaktionsgemisch vorhanden sind (siehe Gl. 4-4). Das verbleibende olefinische Substrat ist zum Teil zu internen Octen-Derivaten isomerisiert, was auch von A. Matsuda bei der Hydroalkoxycarbonylierung von 1-Decen beobachtet wird. Die dort beschriebenen Experimente verlaufen bei Reaktionszeiten von nur zwei Stunden mit über 70 % Ausbeute (*n/iso* = 86 : 14). Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß hohe Katalysatorkonzentrationen (Substrat/[Co] \approx 1.5 - 3!) zum Einsatz kamen.^[228] Eine eingehende Prüfung der Literaturdaten zeigt, daß die Aktivität des eigenen, aus $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ bei etwas milderer Bedingungen hergestellten Katalysatorsystems bei Hydroalkoxycarbonylierungen durchaus vergleichbar ist.

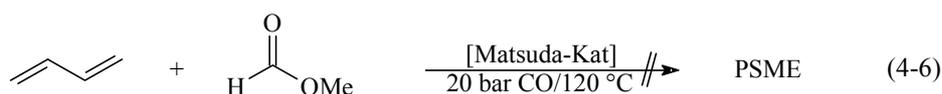


¹⁷⁾ Die Wahl von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ als Edukt zur Darstellung der Katalysatorlösung erfolgte aus rein praktischen Gründen [geringere Luftempfindlichkeit als $\text{Co}_2(\text{CO})_8$].^[230] Hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität verhält sich der tetranukleare Cluster analog zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, wie vergleichende Studien zur Hydroformylierung zeigen,^[231] und in Gegenwart von Kohlenmonoxid stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Spezies ein.^[232]

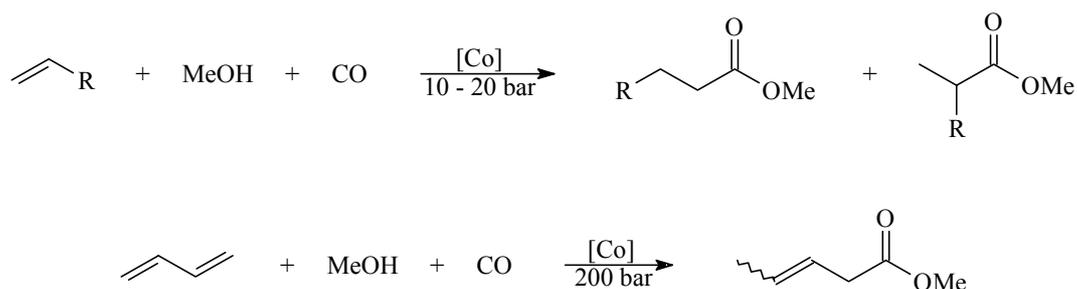
Experimente zur *Hydroesterifizierung von 1-Octen* liefern ebenfalls die entsprechenden Produkte. Im Vergleich zu den obigen Hydroalkoxycarbonylierungen sind die Umsätze mit maximal 20 % (bei einem Substrat/[Co]-Verhältnis von 32) jedoch gering. Die Reaktion verläuft mit einer Produktselektivität von über 90 %, wobei die beiden Ester, Nonansäuremethylester und 2-Methyloctansäuremethylester, in einem Verhältnis (*n:iso*) von etwa 89 : 11 entstehen (Gl. 4-5).



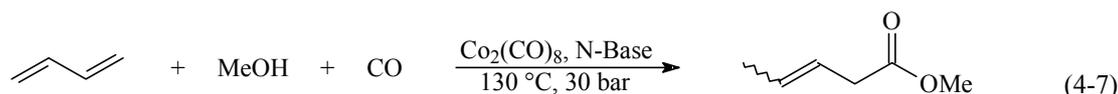
Versuche zur Hydroesterifizierung oder auch Hydroalkoxycarbonylierung von *Butadien* führten in Gegenwart des Matsuda-Katalysatorsystems bei *milden* Bedingungen nicht zur Bildung von Pentensäuremethylestern (Gl. 4-6). Dieser Befund steht im Einklang mit den Hydroformylierungen beziehungsweise Hydroalkoxycarbonylierungen, wobei Olefine wie Propen oder 1-Decen bei Drücken von 10 - 20 bar umgesetzt werden können, die analogen Reaktionen von Butadien dagegen einen Reaktionsdruck von 200 bar erfordern (vgl. Schema 10).^[228]



Schema 10: Erforderlicher CO-Druck bei der Hydroalkoxycarbonylierung von 1-Decen bzw. Butadien nach A. Matsuda ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$)^[228]



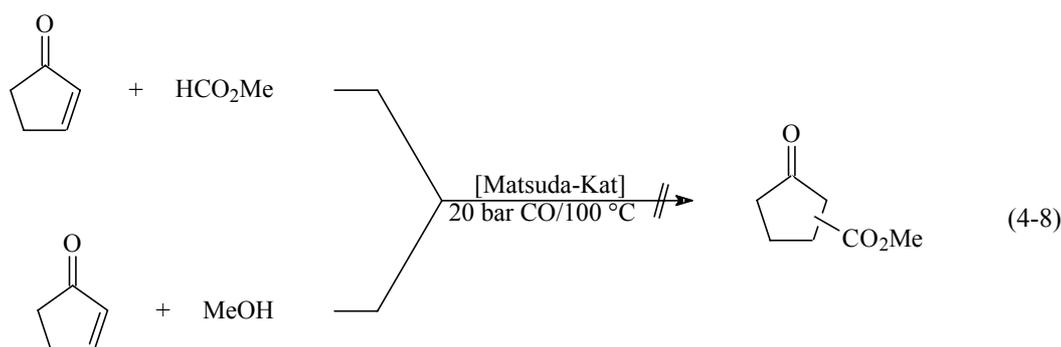
Entsprechende Untersuchungen unter Hochdruck wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt, weil diese keine sinnvollen Verbesserungen zu bereits bestehenden Verfahren^[30 - 32, 224, 225] erwarten ließen. Schließlich existieren bereits Umsetzungen von Butadien unter Hydroalkoxycarbonylierungsbedingungen, die mit einem Kohlenmonoxid-Druck von lediglich 30 bar auskommen und 3-PSME als Hauptprodukt ergeben (siehe Gl. 4-7).^[233]



4.2. Untersuchungen zur Hydroesterifizierung und Hydroalkoxycarbonylierung von 3-Oxocyclopenten

Bei ihrer vielfachen Verwendung in Industrieprozessen zeichnen sich Cobalt-Katalysatoren besonders durch eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen im Substrat aus. Dies zeigt beispielsweise der zweite Schritt im bereits mehrfach erwähnten BASF-Verfahren, in dem Pentensäuremethylester zu Dimethyladipat umgesetzt wird.^[32] Darüber hinaus soll dies durch eine kleine und spezielle Auswahl an Patentschriften, die sich mit Cobalt-vermittelten Carbonylierungsreaktionen befassen, belegt werden.^[11b, 45, 234 - 236] Sie bilden den Ansatzpunkt für Untersuchungen, die zur Hydroesterifizierung von 3-Oxocyclopenten (= Cyclopent-2-enon) unternommen wurden. Das Interesse an dieser Umsetzung rührt daher, daß die Produkte, 2- oder 3-Oxocyclopentylcarbonsäure oder ein Ester davon, als Ausgangsverbindungen für biologisch aktive Verbindungen^[237] wie Antibiotika^[238] oder vor allem für Pflanzenschutzmittel^[239, 240] von Bedeutung und bislang nur in unbefriedigenden Synthesen zugänglich sind.^[241]

Die Versuche zur Hydroesterifizierung von 3-Oxocyclopenten in Gegenwart des Matsuda-Katalysatorsystems mit Methylformiat ließen keine Hinweise auf ein gewünschtes Produkt erkennen (Gl. 4-8). Parallel durchgeführte Experimente unter Hydroalkoxycarbonylierungsbedingungen lieferten lediglich Produkte, die aus einer Anlagerung von Methanol an das Substrat resultieren. Auch in diesen Fällen waren keine Carbonsäureester nachzuweisen (vgl. Gl. 4-8).



4.3. Variation der Katalysatorzusätze und Ausblick

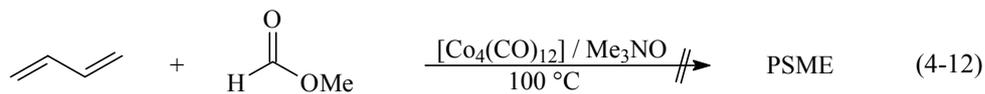
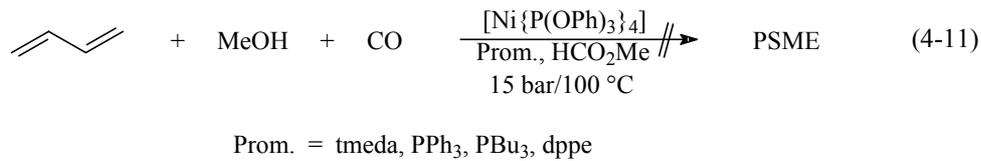
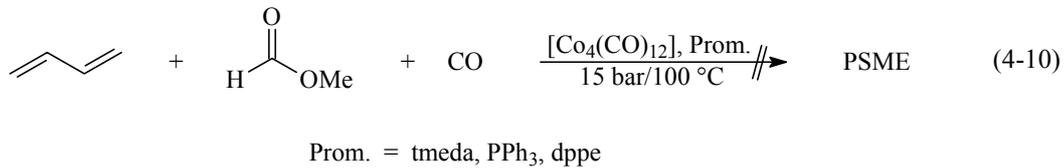
In der Sparte der Cobalt-katalysierten Carbonylierungen stehen noch eine Reihe von Wegen offen. Die bisherigen Experimente, gerade auf Butadien als Substrat bezogen, orientieren sich sehr eng an bekannten Katalysator-Kompositionen, die aus einem Cobaltcarbonyl, einer Stickstoff-Base und gegebenenfalls einem weiteren Promoter bestehen. Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf chelatisierende Stickstoff-Basen könnte dabei von Nutzen sein. So zeigen Ergebnisse aus der Koordinationschemie des Nickels, wie 2,2'-Bipyridyl (bipy) oder *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmEDA) als Chelatligand zur Ausbildung von (Butadien)nickel(0)-Komplexen führt (siehe Gl. 4-9), die als Zwischenprodukte in Nickel-katalysierten Reaktionen von Butadien diskutiert werden können.^[242]



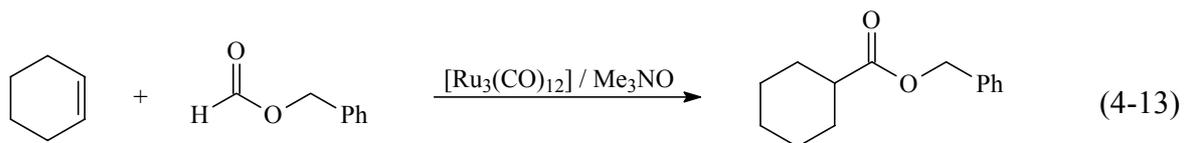
N~N = bipy, tmEDA

Drastische Änderungen in der Reaktivität können auch bei der Verwendung von Phosphanen oder anderen höheren Homologen anstelle der Stickstoff-Basen erwartet werden (vgl. hierzu auch die Ausführungen in Kap. 2 zu P- bzw. Sb-Donoren). Exemplarisch durchgeführte Versuche zur Cobalt(0)- und auch Nickel(0)-Katalyse (Gl. 4-10 bis 4-12), wobei der Katalysatorzusatz variiert wurde, ergaben weder mit chelatisierenden Stickstoff-Basen noch

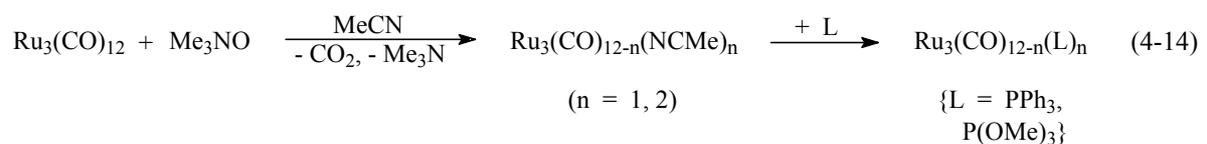
mit Phosphanen entsprechende oder bessere Resultate (niedrigerer Druck, geringere Katalysatorkonzentration, weniger Promoter-Substanz).



Die Verwendung von Trimethylaminoxid (Me_3NO) als Promoter (vgl. Gl. 4-12) wurde versucht, weil der Zusatz dieser Verbindung in der Ruthenium(carbonyl)-katalysierten Umsetzung von Cyclohexen mit Benzylformiat zum Erfolg führte (siehe Gl. 4-13; zu Ruthenium-katalysierten Reaktionen siehe nächstes Kapitel).^[243]

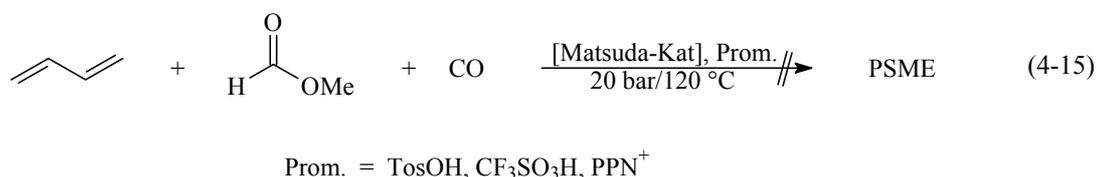


Dabei ist davon auszugehen, daß eine Oxidation eines oder mehrerer CO-Liganden eintritt, wobei gemäß Gleichung 4-14 Cluster mit substitutionslabilen Liganden entstehen.^[244] Diese sollten eine höhere Reaktivität aufweisen.

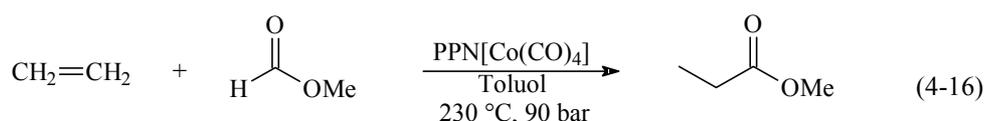


Wie gezeigt, führten ähnliche Experimente zur Hydroesterifizierung von Butadien mit Methylformiat unter Cobaltcarbonyl-Katalyse nicht zum Erfolg. Dabei war das Verhältnis von Trimethylaminoxid zu Cobalt, welches das Ausmaß der "Decarbonylierung" des Cobalt-Clusters bestimmen sollte, unerheblich.

Auch die Gegenwart von Säuren mit nicht oder nur schwach koordinierenden Anionen wie *para*-Toluolsulfonsäure (TosOH) oder Trifluormethansulfonsäure (CF₃SO₃H), deren begünstigender Effekt an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist (siehe Kap. 8), zeigt im betrachteten Fall keinen Einfluß (Gl. 4-15).



Ebensowenig kann durch Zugabe von nichtkoordinierenden Kationen wie Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium [Ph₃P=N=PPh₃]⁺ (= PPN⁺) eine Hydroesterifizierung von Butadien erreicht werden (Gl. 4-16). Hintergrund dieser Experimente waren Ergebnisse von J. Becker aus der Arbeitsgruppe von W. Keim, der durch PPN-Cobaltat eine Hydroesterifizierung von Ethen bei allerdings drastischen Temperaturen erzielte.^[48, 245]



Abschließend muß betont werden, daß bislang lediglich Screening-Experimente durchgeführt wurden. Eingehende und systematische Untersuchungen zur *Hydroesterifizierung* von Butadien auf dem Gebiet der Cobalt-Katalyse stehen - im Gegensatz zur bereits umfassend erforschten Hydroalkoxycarbonylierung^[224, 246] - noch aus.