

Preliminary communication

HOMOGENE KATALYTISCHE UMLAGERUNG VON ISOBUTENOL ZU BUTYRALDEHYD MIT $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ UND METALLHALOGENIDEN

WALTER STROHMEIER und LUISE WEIGELT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

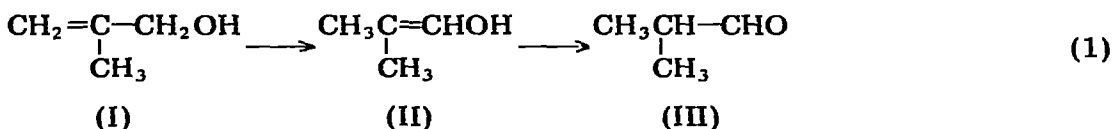
(Eingegangen den 5. Dezember 1974)

Summary

With $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ as a homogeneous catalyst isobutenol mixed with $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ rearranges to 100% isobutylaldehyde at 70°C in 3 hours.

This rearrangement is also possible with $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ but these catalysts are less active and about 10% of a by-product is observed.

Die Umlagerung von Allylalkoholen zu gesättigten Aldehyden und Ketonen kann in der Gasphase als heterogene Katalyse mit Metallen und Metalloxiden als Katalysatoren durchgeführt werden [1]. Versuche mit deuterierten Verbindungen gaben den Hinweis, dass diese heterogene Katalyse über ein α - β ungesättigtes Keton verlaufen [2]. Da $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ ein effektiver homogener Isomerisierungskatalysator für Alkene [3, 4] ist, versuchten wir mit diesem Katalysator die Isomerisierung von Isobutenol (I) zum ungesättigten Alkohol (II) der sich nach Gl. 1 zum Isobutyraldehyd (III) irreversibel umlagern müsste.



Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 1 dargestellt. Die Lösungen waren 0.8 molar bezüglich Isobutenol bei einer Katalysatorkonzentration $[\text{Ka}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$. Mit $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ als Katalysator und Dioxan als Solvens wurde bei 90°C zu Beginn der Reaktion eine sehr schnelle Umlagerung zu Isobutyraldehyd beobachtet (Kurve 1), welche mit zunehmender Reaktionszeit abnahm. Nach 20 Stunden war das Isobutenol zu 99% umgelagert. Wird die Katalyse jedoch in dem Solvens Trifluoräthanol durchgeführt, so ist bereits bei 70° das Isobutenol in 3 Std. zu 100% (Kurve 1 (- - -)) ohne Bildung eines Nebenproduktes umgelagert.

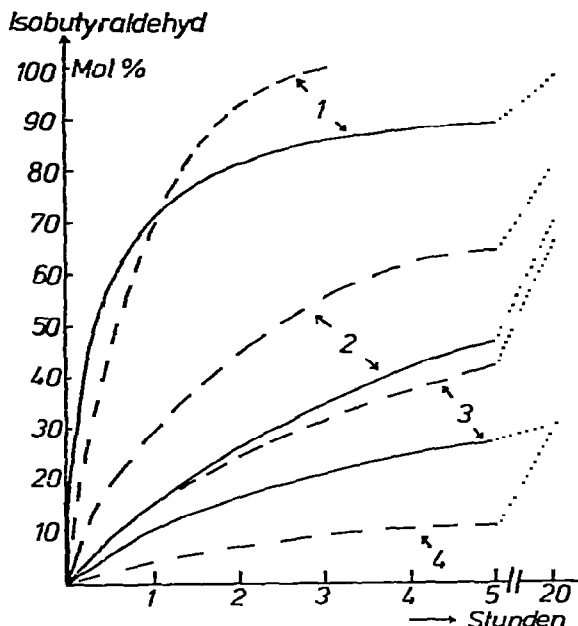


Fig. 1. Katalytische Umlagerung von Isobutenol zu Isobutyraldehyd in Dioxan (—) bei 90°C und Trifluoräthanol (---) bei 70°C. [Isobutenol] = 0.8 Mol l⁻¹; [Ka] = 5 · 10⁻³ Mol l⁻¹; Katalysator Ka: RhHCO(PPh₃)₃ (1); RuCl₃ · 3H₂O (2); IrCl₃ · 4H₂O (3); CuCl₂ · 2H₂O (4) bei 100°C.

Da RhCl₃ · 3H₂O Hexen und Hepten isomerisiert [5] versuchten wir Isobutenol mit den Metallhalogeniden RhCl₃ · 3H₂O, RuCl₃ · 3H₂O und IrCl₃ · 4H₂O katalytisch in Isobutyraldehyd umzulagern. Mit RhCl₃ · 3H₂O wurde in Dioxan bei 90°C in 3 Stunden 30% Aldehyd gebildet. Da jedoch gleichzeitig Decarboxylierung erfolgte, wurden diese Versuche nicht weiter verfolgt. Mit RuCl₃ · 3H₂O und IrCl₃ · 4H₂O als Katalysator wird Isobutenol in Dioxan bei 90°C ebenfalls zum Aldehyd umgelagert. Diese Katalysatoren werden jedoch während der Reaktion desaktiviert, so dass in 20 Stunden die Umsätze mit RuCl₃ · 3H₂O bzw. IrCl₃ · 4H₂O nur 70 bzw. 32% betrugen (Kurven 2 und 3). Analog zu den Versuchen mit RhHCO(PPh₃)₃ verlief die katalytische Umlagerung von Isobutenol zum Butyraldehyd auch mit RuCl₃ · 3H₂O und IrCl₃ · 4H₂O in Trifluoräthanol bei 70°C wesentlich schneller (Kurven 2 und 3 (---)) als in Dioxan bei 90°C. Der Umsatz war in 20 Stunden 82 und 66%.

Im Zuge unserer Untersuchungen homogene Katalysatoren zu finden, welche als Zentralatom kein Edelmetall enthalten, wurden Versuche mit CuCl₂ · 2H₂O als Katalysator durchgeführt. In Dioxan konnte bei 90°C in 20 Stunden keine Umlagerung beobachtet werden, während in CF₃CH₂OH als Solvens bei 100°C in 20 Stunden 30% Butyraldehyd gebildet wurden (Kurve 4). Nach 70 Stunden enthielt die Reaktionslösung bereits 83% Aldehyd. Bei der homogenen katalytischen Umlagerung mit den untersuchten Metallhalogeniden trat jedoch immer ein Nebenprodukt auf, dessen Anteil ungefähr 10% des gebildeten Butyraldehyds betrug.

Experimentelles

Isobutenol wurde vor dem Herstellen der 0.8 molaren Lösungen bei 20 Torr destilliert. Nach Zugabe der Katalysatoren ($[Ka] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$) wurden die Ansätze entgast und die Versuche in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die thermostatisierten Gefäße waren mit einer Gummimembran versehen. Die Entnahme der Proben erfolgte mit einer Spritze nach Durchstechen der Membran. Die Produktzusammensetzung konnte durch GLC-Analyse an einer Apiezonssäule (Varian Aerograph 2800) bestimmt werden. $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ wurde nach der Literatur [6] hergestellt. Die Versuche mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bei 100°C wurden in abgeschmolzenen Ampullen durchgeführt.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 M. Kraus, Collect. Czech. Chem. Commun., 37 (1972) 460 und dort referierte Literatur.
- 2 G. Eadon und M.Y. Shiekh, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2288.
- 3 M. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1970) 941.
- 4 W. Strohmeier, J. Organometal. Chem., 60 (1973) C60.
- 5 J.B. Harrod und A.J. Chalk, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 1776.
- 6 Ch.O'Connor und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), (1968) 2665.