

Diss ETH Nr. 6953

ASYMMETRISCHE HYDROFORMYLIERUNGEN MIT $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{DIOP})]$

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Paul Hälg
Dipl. chem. ETH
geboren am 30. September 1954
von Niederhelfenschwil SG

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Pino, Referent
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Korreferent

1982

VI. ZUSAMMENFASSUNG

In einem ersten Teil der Arbeit wurde die asymmetrische Hydroformylierung der drei linearen Isomeren von Buten mit $[PtCl(SnCl_3)(DIOP)]$ bei verschiedenen Umsätzen, verschiedenen Reaktionstemperaturen (40-140°C) und verschiedenen Partialdrücken (10-160at) von Kohlenmonoxid und Wasserstoff untersucht.

Es wurde gefunden, dass die Hydroformylierung von Nebenreaktionen, wie die Hydrierung und die Isomerisierung des Substrates, begleitet wird, die beide mit sinkender Reaktionstemperatur und steigendem Kohlenmonoxiddruck abnehmen.

Das Isomerenverhältnis der Aldehyde und die asymmetrische Induktion werden stark durch die Isomerisierung des Substrates beeinflusst. So ist bei der Hydroformylierung unter Reaktionsbedingungen, bei denen wenig isomere Substrate entstehen, die Selektivität zum linearen Aldehyd höher als 95%, und das entstandene 2-Methylbutanal hat (R)-Konfiguration und eine hohe optische Reinheit (bis zu 47%). Die Selektivität zum linearen Aldehyd nimmt aber bei hohen Olefinumsätzen ab, und es bildet sich 2-Methylbutanal mit bevorzugter (S)-Konfiguration.

Ausgehend von den 2-Butenen nimmt die Selektivität bezüglich der Bildung des verzweigten Aldehyds mit sinkender Reaktionstemperatur und steigendem Kohlenmonoxiddruck zu. Mit fortschreitender Reaktion nimmt der Anteil an 2-Methylbutanal ab, hingegen ändert sich dessen optische Reinheit nur schwach. Es wird bevorzugt die (S)-Konfiguration von 2-Methylbutanal gebildet, und die optische Ausbeute ist mit trans-Buten höher als mit cis-Buten.

Die Tatsache, dass sich ausgehend von den drei isomeren Butenen 2-Methylbutanal mit unterschiedlicher bevorzugter Konfiguration und optischer Reinheit bildet, bedeutet, dass die asymmetrische Induktion unter diesen Bedingungen vor oder während der Alkylkomplex-Bildung bestimmt wurde.

In einem zweiten Teil der Arbeit wurden die Beiträge der Enantioseiten-Diskriminierung und der Regioselektivität zur asymmetrischen Induktion untersucht.

Dazu wurde zuerst die Stereochemie der Reaktion bestimmt. Mittels einer Deuteroformylierung von cis- und trans-Buten, die erythro- bzw. threo-1,3-d₂-2-Methylbutanal liefert, konnte gezeigt werden, dass die Hydrofor-

mylierung stereoselektiv mit einer cis-Addition von Kohlenstoff und Wasserstoff abläuft.

1-Penten und Styrol wurden deuterioformyliert, und die optische Ausbeute wurde im linearen und im verzweigten Produkt bestimmt. Die Resultate können so interpretiert werden, dass im Fall von Platin, im Gegensatz zu Rhodium, die asymmetrische Induktion stärker durch die an den beiden Seiten des Olefins verschiedene Regioselektivität als durch die Enantioseiten-Diskriminierung bestimmt wird.

Die Produkte der Deuterioformylierungen wurden im weiteren auf ihren Gehalt an Deuterium und auf dessen Verteilung untersucht. Es zeigte sich, dass bei der Deuterioformylierung der 2-Butene in den Alkylrest des verzweigten Aldehyds ein Deuteriumatom, in jenen des linearen aber zwei Deuteriumatome, und zwar je eines an den ursprünglich ungesättigten Kohlenstoffatomen, eingebaut wurden. Bei der Hydroformylierung von 1,1,1-d₃-2-Buten wurde ein Deuteriumverlust im linearen Produkt beobachtet, und dessen Bildung zeigte, im Gegensatz zum verzweigten Produkt, einen Isotopeneffekt. Diese Beobachtungen stehen mit dem für die Isomerisierung vorgeschlagenen Additions-Eliminations-Mechanismus im Einklang.

Gemäss der Produkteverteilung bei der Hydroformylierung von 1,1,1-d₃-2-Buten müsste die Geschwindigkeit der Isomerisierung der Alkylkomplexe höher sein, als jene der Bildung von Aldehyd aus 2-Buten. Da dies aber der gefundenen Stereoselektivität der Reaktion widerspricht, und aufgrund der Umsatzabhängigkeit der Regioselektivität bei der Hydroformylierung von 2-Buten, wurden zwei katalytisch aktive Spezies postuliert, von denen eine für die Hydroformylierung und die andere für die Isomerisierung und die Hydrierung aktiv ist.

VII. ABSTRACT

Asymmetric hydroformylation of the three linear isomers of butene by $\{PtCl(SnCl_3)(DIOP)\}$ was investigated. Hydroformylation is always accompanied by hydrogenation and isomerization of the substrate, decreasing both at lower reaction temperatures and higher carbon monoxide pressures. Starting with 1-butene a high selectivity ($\geq 95\%$) for the linear aldehyde was found, and 2-methylbutanal having prevailing (R)-configuration and an optical purity of up to 47% was recovered. Selectivity for the branched aldehyde is lower ($\leq 80\%$) starting with 2-butene, 2-methylbutanal having prevailing (S)-configuration being formed. The influence of substrate isomerization on regioselectivity and asymmetric induction could be shown to be rather high. Thus with 1-butene selectivity for the linear aldehyde is lower at high olefin conversions and 2-methylbutanal having (S)-configuration is formed.

The fact that the chirality and the optical purity of 2-methylbutanal are different when obtained from 1-butene rather than from 2-butene shows that asymmetric induction must be determined before or during intermediate platinum-alkyl complex formation.

In a deuterioformylation of cis- and trans-butene mainly erythro- and threo-1,3-d₂-2-methylbutanal respectively formed (in addition to some pentanal), thus proving the cis-stereochemistry of the addition of carbon monoxide and hydrogen.

The contributions of enantioface-discrimination and regioselectivity to asymmetric induction were determined in the case of 1-pentene and styrene by carrying out a deuterioformylation. In platinum catalyzed, contrary to the rhodium catalyzed, asymmetric hydroformylation regioselectivity plays a major role in determining asymmetric induction.

Deuterium distribution in deuterioformylation products is consistent with a metal hydride addition-elimination mechanism.

A reaction mechanism based on two catalytic species, one catalyzing hydroformylation and the other catalyzing isomerization and hydrogenation, is proposed.