

"Die Naturwissenschaften und besonders die Chemie leiden darunter, daß ihr Geschehen für die Allgemeinheit so schwer verständlich geworden ist. Es liegt im Wesen aller Forschung, daß wir nicht wissen, was wir entdecken werden. Wir müssen aber wissen, wonach wir suchen, und das Ziel, wonach wir streben, der Umwelt verständlich machen."

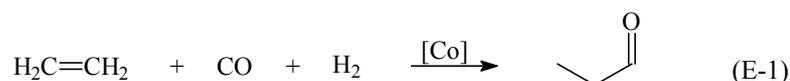
Karl Winnacker

"Chemie im Wandel der Zeit",
Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte **1972**, 40(3), 3-26

Einleitung

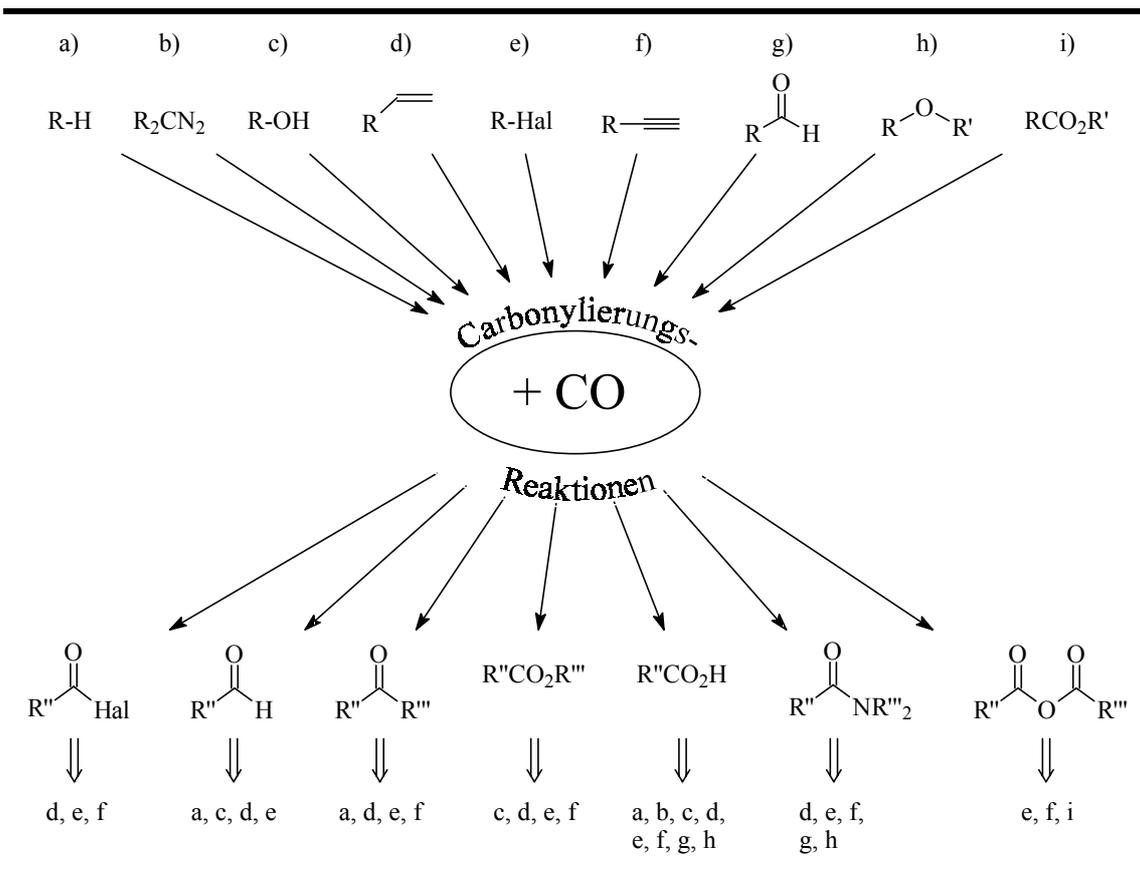
Carbonylierungsreaktionen - Bedeutung und Möglichkeiten

Die *erste wohlfeile Carbonylierung* geht auf die Beobachtung von O. Roelen zurück, daß bei der Einwirkung eines Gemisches von Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) auf Ethen in Gegenwart eines Cobalt-Katalysators Propanal in hohen Ausbeuten gebildet wird (Gl. E-1).^[1] Derartige Carbonylierungen beziehungsweise Hydroformylierungen^[2] wurden in den darauffolgenden Jahren eingehend untersucht^[3] und bildeten die Grundlage für einige *industrielle Anwendungen*.



Ein großer Nachteil dieser frühen und zum Teil auch heute noch durchgeführter Reaktionen ist die Verwendung hoher Drucke und Temperaturen sowie großer Mengen giftiger und instabiler Metallcarbonyl-Verbindungen als Katalysatoren.^[4] Erst mit der Entwicklung von leichter handhabbaren Katalysatoren, die zudem Carbonylierungen bei mildereren Bedingungen ermöglichten,^[5] setzte sich die Verwendung von Kohlenmonoxid auch *in der organischen Synthese* durch. Darüber hinaus konnte durch neue Katalysatoren die Breite der nutzbaren organischen Edukte erhöht werden, und die jeweilige Art der Carbonylierung führt

Schema 1: Substrat- und Produktauswahl bei Carbonylierungsreaktionen



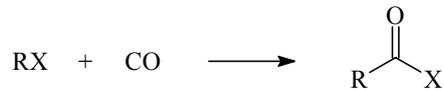
zu einer Reihe verschiedener Produkte wie Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäureester und anderen (vgl. Schema 1).^[6] Über die vielseitigen Anwendungen der Carbonylierung berichten zahlreiche Übersichten.^[6 - 9] Es sei an dieser Stelle betont, daß selbst so reaktions-träge Moleküle wie Alkane als Ausgangsverbindungen für Carbonylierungen eingesetzt werden können.^[10]

Hervorstechendstes Merkmal von Carbonylierungsreaktionen, deren prinzipielle Vertreter in Schema 2 gezeigt sind, ist neben dem "Verlängern" einer gegebenen Kohlenstoff-Struktur um (wenigstens) ein Kohlenstoff-Atom vor allem das Einbringen von *Funktionalität*. Die Carbonylgruppe in den entsprechenden Reaktionsprodukten ist eine vielfältig nutzbare und synthetisch sehr wertvolle funktionelle Gruppe,^[12] was die Bedeutung dieser Reaktionsklasse und die Bedeutung von *CO als Synthesebaustein* in der sogenannten *C₁-Chemie* hervorhebt.^[13 - 15]

Neben der Anwendung in der organischen Synthese ist die Verwendung von Kohlenmonoxid vor allem *in industrieller Hinsicht* von herausragender Bedeutung.^[16 - 18] Eine Reihe von Verfahren nutzen Carbonylierungsreaktionen, wie beispielsweise die auf den frühen

Schema 2: Vier Haupttypen von Carbonylierungsreaktionen (nach D. J. Thompson^[6a]; zu Mehrkomponenten-Carbonylierungen siehe ^[11])

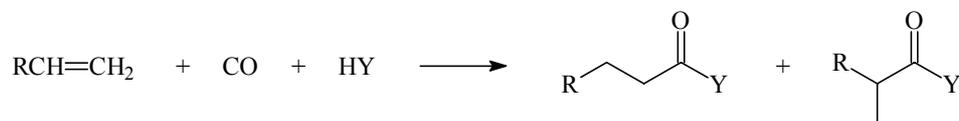
1) Direkte Carbonylierung



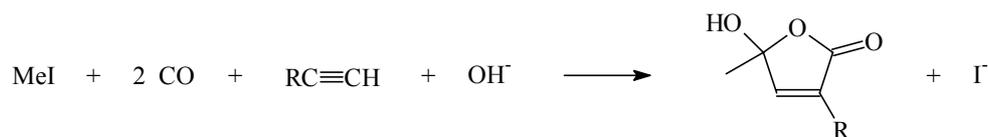
2) Carbonylierung unter Substitution



3) Carbonylierung unter Addition



4) Mehrkomponenten-Carbonylierung, z. B.

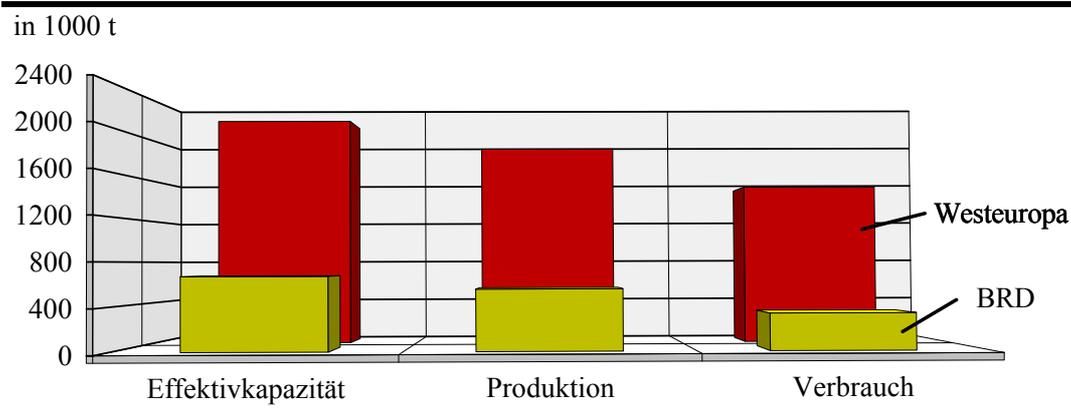


Untersuchungen von O. Roelen aufbauende Oxosynthese zur Darstellung von Aldehyden mit Kettenlängen von C₃ bis C₁₅ und einer Weltkapazität von heute etwa 6 • 10⁶ t/a.^[16, 19 - 21] Die Acrylsäuresynthese durch Reppe-Carbonylierung von Acetylen und das Monsanto-Verfahren zur Herstellung von Essigsäure aus Methanol und Kohlenmonoxid sind weitere wichtige Verfahren.^[16, 19, 20] Eingehendere Beachtung soll im folgenden jedoch die *Gewinnung von Adipinsäure* finden, die eine wichtige Ausgangsverbindung in der Synthese von Nylon (= Polyamid) ist, einer sehr bedeutenden Kunststoffart mit einem Marktvolumen von ca. 2,2 • 10⁶ t/a.^[19, 20, 22, 23]

Butadien - lohnendes Substrat in der Carbonylierung

Adipinsäure wurde früher vor allem durch eine zweistufige oxidative Spaltung von Cyclohexan gewonnen.^[19] Neuere Entwicklungen bevorzugen eine *Carbonylierung von Butadien*. Vorteilhaft hierbei ist die Nutzung von Butadien als Ausgangsmaterial, denn dieses

Abb. 1: Kapazität, Produktion und Verbrauch von Butadien in der BRD bzw. in Westeuropa im Jahre 1996



fällt als billiger Rohstoff im C_4 -Schnitt von Steamcrack-Anlagen an^[24 - 26] und ist darüber hinaus im Überschuß vorhanden (vgl. Abb. 1).^[27] Neben der direkten Verwendung als Hauptbestandteil synthetischer Kautschuke^[22, 25, 28] ist seine Umwandlung zu hochwertigen Veredelungsprodukten¹⁾ sehr lukrativ. Die Möglichkeiten seiner Umwandlung in industriell bedeutsame Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung für die Nylonvorstufen Adipinsäure, Hexamethyldiamin und ϵ -Caprolactam sind in Schema 3 veranschaulicht.

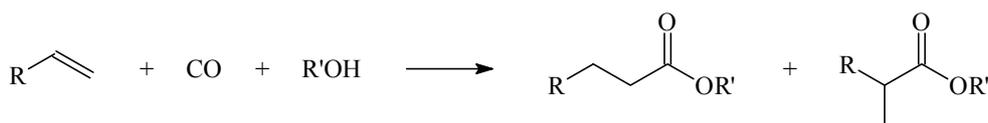
Bei dem Drei-Stufen-Verfahren der BASF bildet eine schrittweise Carbonylierung von Butadien die Grundlage zum Aufbau von Adipinsäure.^[19, 30] Dabei wird im ersten Schritt durch Cobalt-katalysierte Carbonylierung von Butadien in Methanol 3-Pentensäuremethylester, in einem zweiten analogen Schritt Dimethyladipat (= Adipinsäuredimethylester) gebildet. Im dritten und letzten Schritt wird der Diester zur freien Säure hydrolysiert.^[31, 32] Ein genereller Nachteil von diesem und vielen anderen technischen Carbonylierungsverfahren - wie der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung^[3c, 3d, 9, 33] oder der (oxidativen) Hydroalkoxycarbonylierung von Butadien^[34, 35] - ist, daß hohe Drucke erforderlich sind. In dem geschilderten Drei-Stufen-Prozess der BASF sind dies bis zu 1000 bar; darüber hinaus sind Temperaturen bis zu 200 °C nötig. Die weiterhin aufgezeigte, von Du Pont 1951 entwickelte und inzwischen großtechnisch angewendete zweifache Hydrocyanierung von Butadien zu Adiponitril (= Adipinsäuredinitril; Marktvolumen von ca. 10^6 t/a)^[19, 36] hat ihre offensichtlichen Nachteile in der Verwendung von Cyanwasserstoff.^[37, 38]

¹⁾ Die Bezeichnung *Veredelung* ("Wertmehrung durch geringfügige Veränderungen")^[29] kann in der Chemie als Synonym für die Einführung funktioneller Gruppen in Kohlenwasserstoffe verstanden werden. Die dabei erhaltenen Produkte weisen einen bisweilen erheblich höheren synthetischen Nutzen im Vergleich zu den jeweiligen C_mH_n -Substraten auf.

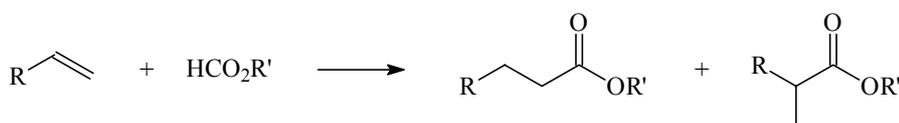
Exkurs: Hydroalkoxycarbonylierung und artverwandte Reaktionen

Die in der Literatur benutzten Bezeichnungen *Hydroformylierung*, *Hydrocarboxylierung* und *Hydroalkoxycarbonylierung* (auch: *Hydrocarboalkoxylierung*, *Hydroesterifizierung*) werden für Umsetzungen von Olefinen ($RCH=CH_2$) mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von Wasserstoff, Wasser bzw. Alkoholen ($R'OH$) gebraucht. Sie stellen damit spezielle Arten von Carbonylierungsreaktionen dar. Formal addieren sich dabei ein Wasserstoffatom und eine funktionelle Gruppe in Form einer Formyl-, Carbonsäure- bzw. CO_2R' -Einheit an die Doppelbindung, woraus die Begriffe abgeleitet werden können. In manchen Fällen wird die Vorsilbe "Hydro" weggelassen, wobei vornehmlich "Carboxylierungen" und "Esterifizierungen" als Bezeichnungen in der Literatur zu finden sind.

Hydroalkoxycarbonylierung (hier)



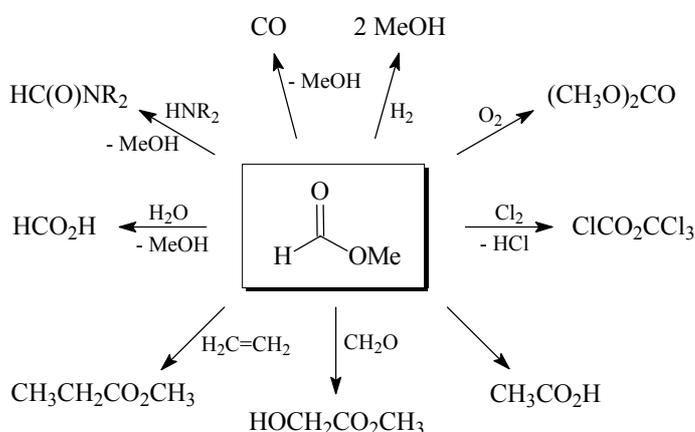
Hydroesterifizierung (hier)



Im Rahmen dieser Arbeit soll bei der *Synthese von Carbonsäureestern* hinsichtlich der Begriffswahl unterschieden werden, welche Reagenzien bei der Ausbildung der CO_2R' -Gruppe eingesetzt werden. Erfolgt die Darstellung eines Carbonsäureesters durch Umsetzung des entsprechenden Alkens mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Alkohols $R'OH$, so wird die Reaktion als **Hydroalkoxycarbonylierung** bezeichnet, da die Fragmente " H " und " $CO + OR'$ " an die Doppelbindung addieren. Findet dagegen bei der Synthese eines Carbonsäureesters ein Ester der Ameisensäure als Reagenz bei der Umsetzung mit einem Alken Verwendung, so wird die Reaktion **Hydroesterifizierung** genannt - gemäß einer formalen Addition der Fragmente " H " und " CO_2R' ", also einer *formalen* CH-Addition des Ameisensäureesters an die Doppelbindung.

Diese rein begriffliche Unterscheidung soll jedoch *nicht* implizieren, daß Hydroesterifizierungen mit Ameisensäureestern über eine C–H-Addition erfolgen!

Schema 4: Verwendungsmöglichkeiten von Methylformiat (nach M. Röper^[41a])

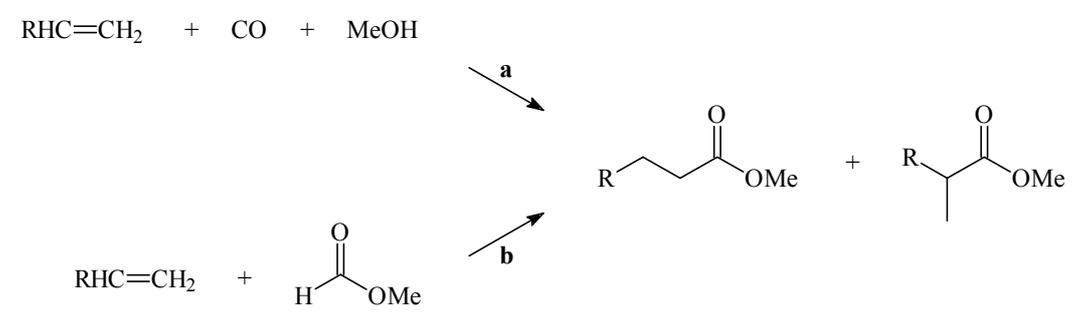


Kohlenmonoxid und Methanol darstellbar ist^[39] und synthetisch vielseitig eingesetzt werden kann (vgl. Schema 4).^[15, 40, 41] Von besonderer Bedeutung im Rahmen dieser Arbeit ist die prinzipielle Verwendbarkeit von Methylformiat als "Hydroesterifizierungs"-Reagenz (zur Begriffswahl siehe *Exkurs*: Hydroalkoxycarbonylierung und artverwandte Reaktionen) zur Umwandlung von Olefinen in entsprechende Carbonsäuremethylester. In dieser Hinsicht sollte Methylformiat als *Syntheseäquivalent für* in Hydroalkoxycarbonylierungen eingesetztes Kohlenmonoxid/Methanol fungieren können und dabei einige Vorteile aufweisen. So könnte günstigstenfalls auf Kohlenmonoxid verzichtet werden (vgl. Schema 5, Reaktionsweg b), welches giftig, als gasförmige Komponente schwieriger handzuhaben^[37, 42] und darüber hinaus aufwendig in hochreiner Form²⁾ herzustellen ist.^[18, 40] Auf eine Reaktionsführung in kostenintensiven Hochdruckreaktoren (Autoklaven), wie sie bei Verwendung von Kohlenmonoxid nötig sind und die sehr hohe sicherheitstechnische Anforderungen erfüllen müssen,^[44] könnte ebenfalls verzichtet werden.

Neben der Vermeidung von Kohlenmonoxid als Reagenz wäre außerdem die Vermeidung von Methanol als weiterem Reagenz oder sogar als Lösungsmittel von Vorteil. So wird in einer Patentschrift nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die Lebensdauer eines Katalysators in Hydroalkoxycarbonylierungen von Olefinen von der Konzentration des Alkohols (z. B. Methanol) abhängt: Die Katalysatordeaktivierung verläuft schneller, wenn eine größere Menge Methanol vorhanden ist - das Reagenz Methanol wirkt somit als

²⁾ Eine Reihe industrieller Anwendungen bedürfen der Verwendung hochreinen Kohlenmonoxids wie beispielsweise das bereits erwähnte Monsanto-Verfahren, die Essigsäureanhydrid-Produktion nach Eastman Kodak, die Erzeugung von Oxalsäureester nach dem Ube-Kosan-Verfahren oder das Mitsubishi-Gas-Chemical(MGC)-Verfahren zur Herstellung von *para*-Tolylaldehyd!^[40, 43]

Schema 5: Hydroalkoxycarbonylierung (Reaktionsweg a) *versus* Hydroesterifizierung (Reaktionsweg b) eines Alkens



Katalysatorgift (= *catalyst fouling*).^[45, 46] Die Problematik besteht nun darin, daß Methanol in Reaktionen gemäß Schema 5, Reaktionsweg a, ein notwendiges Reagenz darstellt und nicht völlig entbehrlich ist. Bestrebungen, die im Reaktionsgemisch vorhandene Methanoldmenge durch aufwendige verfahrenstechnische Maßnahmen möglichst gering zu halten,^[45] wären bei Verwendung von Methylformiat gemäß Schema 5, Reaktionsweg b, unnötig.

Einen Beleg für die Verwendung von Ameisensäureestern als Hydroesterifizierungsreagentien liefern beispielsweise Untersuchungen der Arbeitsgruppen um A. Mortreux^[47], W. Keim^[48] und Ph. Kalck,^[49] die Hydroesterifizierungen von Ethen mit einem Ameisensäureester ohne zusätzliches Kohlenmonoxid beschreiben.

Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund soll aufgezeigt werden, inwieweit *Methylformiat als Hydroesterifizierungsreagenz* anstelle des Reagenzsystems Kohlenmonoxid/Methanol eingesetzt werden kann. Die dabei angestrebte Synthese von Carbonsäureestern aus Alkenen ist in mehrfacher Hinsicht von präparativer Bedeutung. So finden Carbonsäureester als Aroma-^[50, 51] und Riechstoffe^[51, 52] sowie als Pharmawirkstoffe Verwendung.^[53] Ihre Darstellung unter neuen und gegebenenfalls milderen Reaktionsbedingungen eröffnet eine umfangreiche Perspektive, beispielsweise in der Synthese neuer Wirkstoffe. Gerade im Hinblick auf empfindliche Ausgangsverbindungen, etwa in der Naturstoffsynthese, wo Umsetzungen unter schonenden Bedingungen erforderlich sein können, würde eine Anwendung lukrativ erscheinen. Desweiteren sind im Falle von milderen Reaktionsbedingungen auch selektivere

Reaktionen zu erwarten, die höhere Ausbeuten eines bevorzugten Regioisomers oder auch bessere Enantioselektivitäten bei asymmetrischer Hydroesterifizierung zulassen sollten.^[54]

Besondere Berücksichtigung soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Verwendung von *Butadien als Substrat* finden. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert, besteht hinsichtlich der zu erwartenden Produkte, die wichtige Zwischenprodukte in der Nylondarstellung repräsentieren, ein großes Interesse. Eine Reaktionsführung bei *milderen Bedingungen*, wie sie bei Verwendung von Methylformiat möglich erscheint, würde einen enormen Kostenvorteil mit sich bringen - ein wesentlicher Faktor, der diese Untersuchungen gerade für industrielle Belange bedeutsam macht.^[55] Die zentrale Fragestellung innerhalb dieser Arbeit ist daher, ob mit Methylformiat eine Hydroesterifizierung von Butadien unter milden Bedingungen erzielt werden kann.