

*Journal of Organometallic Chemistry*, 110 (1976) C17–C21  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

### Preliminary communication

---

## UMSATZZAHLEN BEI DER HOMOGENEN KATALYTISCHEN HYDRIERUNG MIT $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$

WALTER STROHMEIER und GÜNTER BUCKOW

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg,  
Marcusstrasse 9-11 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Februar 1976)

### Summary

1-Hexene und acrylic ethyl ester are very fast hydrogenated with activity  $a = 26$  or  $50$  (UZ/min), with the very active homogeneous hydrogenation catalyst  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  prepared in situ in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_6$  or  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Turnover numbers UZ up to 3300 were obtained. Activities and turnover numbers of this homogeneous catalyst are compared with a heterogeneous one.

---

### Einleitende Bemerkungen

Bei den Untersuchungen auf dem Gebiete der homogenen, katalytischen Hydrierung mit Übergangsmetallkomplexen interessiert derzeit nicht so sehr die Frage: welcher Katalysator hydriert welches Substrat, sondern die Fragen: was leistet ein aktiver homogener Katalysator im Vergleich zu den hochgezüchteten heterogenen Katalysatoren, wo liegen die Grenzen seiner Leistungsfähigkeit und in welcher Richtung müssen homogene Katalysatoren verbessert werden, um in Konkurrenz zu heterogenen treten zu können. Um einen Katalysatorenvergleich durchführen zu können, soll als Mass für die Katalysatoraktivität nicht seine Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ( $\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), welche von der Katalysatorkonzentration  $[\text{Ka}]$  abhängt, genommen werden, sondern seine Aktivität  $a$  ( $\text{UZ min}^{-1}$ ), welche die Umsatzzahl UZ (turnover number) pro Minute wiedergibt mit  $\text{UZ} = \text{mMol Produkt gebildet pro mMol Ka}$ . Mit  $\text{UZ}_\tau$  soll der UZ-Wert bezeichnet werden, den der Katalysator während seiner Lebensdauer  $\tau$  umsetzt. Um eine erste Information über die Grössenordnung von  $a$  und  $\text{UZ}_\tau$  für homogene Katalysatoren zu erhalten, wurde der Komplex  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  getestet, welcher nach der Literatur einer der aktivsten Katalysatoren für die selektive Hydrierung von 1-Olefinen [1] ist. Da seine geringe Löslichkeit und die extreme Sauerstoffempfindlichkeit seiner Lösungen ihn für präparative Hydrierungen ungeeignet machen, wurde die günstigere in situ Herstellung des Komplexes in einem Benzol/Äthanol-Gemisch mit anschliessender Hydrierung der Substrate [2] gewählt.

## Experimentelle Ergebnisse

Es wurden Ansätze von 25 ml bei einer eingewogenen Katalysatorkonzentration von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] = 1 \text{ mMol l}^{-1}$  und, wenn nicht anderes angegeben, einer Substratkonzentration  $[\text{S}] = 1 \text{ Mol l}^{-1}$  verwendet. Die Lösung des  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  wurde zunächst unter  $\text{H}_2$ -Gas gerührt, wobei sich die Farbe von braun nach rotviolett, der Farbe des gelösten  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  verändert. Nach längerer Rührzeit schlägt die Farbe wieder nach braun um. Durch systematische Variation der zur Bildung des aktiven Katalysators notwendigen Rührzeit mit anschließender Hydrierung von 1-Hexen wurde festgestellt, dass optimale Aktivität  $a$  und maximale UZ-Werte erhalten werden, wenn der eingesetzte Komplex  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  15 Minuten (Min.) unter  $\text{H}_2$ -Gas bei  $25^\circ\text{C}$  und  $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$  gerührt wird. Mit diesem in situ erzeugtem  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  wurde 1-Hexen in dem Lösungsmittelgemisch Benzol/Äthanol bei variiertem Verhältnis Benzol/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  hydriert. Die Umsatz-Zeit-Kurven sind in der Fig. 1 dargestellt, die  $a_0$ -Werte,  $\text{UZ}_T$  und die Lebensdauer  $\tau$ , sowie die mittlere Aktivität  $\bar{a}_T(\text{UZ}_T/\tau)$  sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In reinem Benzol (Tab. 1) startet die Hydrierung mit mässiger Geschwindigkeit ( $a_0 = 3.3$ ) wird aber nach erneuter Zugabe von 1-Hexen wesentlich schneller ( $a'_0 = 10$ , Fig. 1, Kurve 1). In den Mischlösungsmitteln Benzol/Äthanol = 2 : 1, 1 : 1 und 1 : 2 startet die Hydrierung mit  $a_0 = 26$  sehr schnell, es kann, wie die Fig. 1 zeigt, noch mehrmals Substrat dazugegeben und hydriert werden. Die erreichten  $\text{UZ}_T$ -Werte liegen zwischen 2300 und 3250, was nach unseren Erfahrungen für einen homogenen Katalysator einen beachtlichen Umsatz darstellt. Für Nr. 3 berechnet sich daraus die mittlere Aktivität  $\bar{a}_T$  des Katalysators zu  $\bar{a}_{150} = 2400/150 = 16$ . Bei der Hydrierung von 1-Hexen mit isoliertem  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  in Benzol [1] lässt sich unter der Annahme eines vollständigen

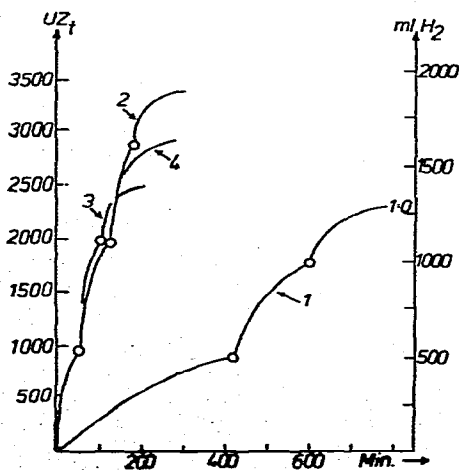


Fig. 1. Umsatzzahl-Zeit-Kurven der Hydrierung von 1-Hexen mit  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$ , hergestellt in situ aus  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , durch 15 Min. Rühren unter  $\text{H}_2$ -Gas bei  $25^\circ\text{C}$ .  $[\text{Ka}]_{\text{eingesetzt}} = 1 \text{ mMol l}^{-1}$ ;  $[\text{S}] = 1 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $p_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$ . Ansatz: 25 ml; Solvens:  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 0$ ; 2 : 1; 1 : 1 und 1 : 2 entspricht den Kurven 1, 2, 3, und 4;  $\circ$  = Zugabe von neuem Substrat.

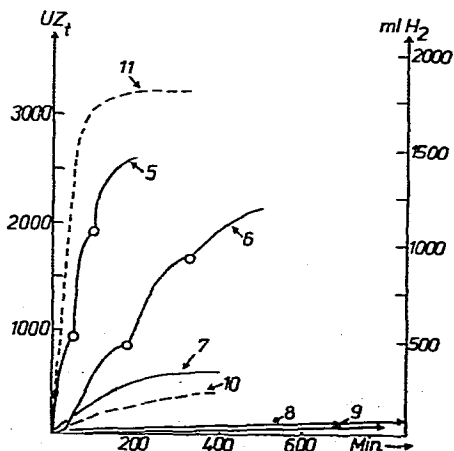


Fig. 2. Umsatzzahl-Zeit-Kurven der Hydrierung von Substraten bei  $25^\circ\text{C}$  (—) und  $50^\circ\text{C}$  (---) mit  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$ , hergestellt in situ aus  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , in Äthanol durch 60 Min. Rühren unter Argon.  $[\text{Ka}]_{\text{eingesetzt}} = 1 \text{ mMol l}^{-1}$ ;  $[\text{S}] = 1 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $p_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm}$ . Ansatz: 25 ml. Substrate: 1-Hexen (5); ACAE (6); EALL (7); MESI (8); MDME (9) und (10); ACAE mit  $[\text{S}] = 4 \text{ Mol l}^{-1}$  (11).

TABELLE 1

AKTIVITÄT  $a_0$ <sup>a</sup>, DIE LEBENSDAUER  $\tau$ , DIE WÄHREND  $\tau$  ERHALTENEN UMSATZZAHLEN  $UZ_\tau$ , SOWIE DIE MITTLERE AKTIVITÄT  $\bar{a}_\tau$  WÄHREND DER LEBENSDAUER  $\tau$  FÜR DIE HYDRIERUNG DER SUBSTRATE S MIT IN SITU HERGESTELLTEM  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  ALS FUNKTION DER REAKTIONS-BEDINGUNGEN.  $p_{\text{gesamt}} = 1 \text{ atm. eingesetzt: } [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3] = 1 \text{ mMol l}^{-1}; [\text{S}] = 1 \text{ Mol l}^{-1}$

Nr.	Solvent $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	S	Temp. (°C)	Substrat Zugabe	$a_0$ (UZ/min)	$\tau$ (min)	$UZ_\tau$	$\bar{a}_\tau$ ( $UZ_\tau/\tau$ )
<i>Ka hergestellt unter <math>\text{H}_2</math>, 15 Min. gerührt</i>								
1	1:0	1-Hexen	25	3 mal	3.3	760	2300	3.0
2	2:1	1-Hexen	25	4 mal	26	250	3250	13
3	1:1	1-Hexen	25	3 mal	26	150	2400	16
4	1:2	1-Hexen	25	3 mal	26	200	2750	13.7
<i>Ka hergestellt unter Argon, 60 Min. gerührt</i>								
5	0:1	1-Hexen	25	3 mal	27	200	2600	13
6	0:1	ACAE	25	3 mal	8.3	500	2150	4.3
7	0:1	EALL	25	1 mal	3.6	300	600	2.0
8	0:1	MESI	25	1 mal	1.7	4620	320	0.07
9	0:1	MDME	25	1 mal	1	1680	220	0.13
10	0:1	MDME	60	1 mal	1.7	360	410	1.1
11	0:1	ACAE <sup>b</sup>	60	1 mal	50	100	3100	31
12	MESI <sup>c</sup>	MESI	25	6 mal	230	>1550	>2.5 × 10 <sup>5</sup>	160

<sup>a</sup>  $a_0$  = Aktivität zu Beginn oder nach Induktionsperiode. <sup>b</sup> [ACAE] = 4 Mol l<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Heterogen, [Ka] = 0.066 mMol l<sup>-1</sup>; "Rh" auf SiO<sub>2</sub>.

Umsatzes zu Hexan eine  $UZ \sim 1000$  berechnen, wobei zu bemerken ist, dass diese Untersuchungen nicht unter dem Aspekt maximale  $UZ$ -Werte zu erhalten, durchgeführt wurden.

Obwohl  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  in Äthanol kaum löslich ist, kann 1-Hexan mit diesem Katalysator in Äthanol hydriert werden [1]. Wir versuchten nun, ob aus  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , das in Äthanol ebenfalls sehr schwer löslich ist, mit  $\text{H}_2$ -Gas in situ  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  herzustellen und damit 1-Hexen zu hydrieren ist, was, wie orientierende Versuche zeigten, Erfolg hatte. Systematische Versuche zur Optimierung der "in situ" Herstellung des  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  aus  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  in Äthanol führten zu dem Ergebnis, dass maximale  $UZ$ -Werte erhalten werden, wenn die Suspension von  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  in Äthanol bei 25°C 60 Min. unter Argon gerührt wird, wobei ein kleiner Teil des eingesetzten Komplexes mit der für  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  typischen rotvioletten Farbe in Lösung geht. Nach Zugabe von 1-Hexen wird dieses sehr schnell hydriert und der Bodenkörper geht in Lösung (Fig. 2, Kurve 5). Die  $a_0$  und  $UZ_\tau$ -Werte sind mit  $a_0 = 27$  und  $UZ_\tau = 2600$  wieder in der gleichen Größenordnung wie in  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$  (Tab. 1, Nr. 3 und 5). Wie Kurve 6 der Fig. 2 zeigt, kann auch Acrylsäureäthylester (ACAE) nach zunächst langsamem Start sehr schnell mit einem  $UZ_{500} = 2100$  hydriert werden. Selbst Essigsäureallylester (EALL), Mesityloxid (MESI) und Maleinsäuredimethylester (MDME) werden, wenn auch wesentlich langsamer, bei 25°C hydriert (Fig. 2, Kurve 7, 8 und 9). Der Einfluss der Temperatur auf  $a_0$  und  $UZ_\tau$  wurde am Beispiel des MDME und des ACAE bei 60°C untersucht. Wie Fig. 2, Kurven 10 und 11 zeigen, sind, wie zu erwarten die Aktivitäten  $a$  und die  $UZ_\tau$ -Werte höher als bei 25°C, aber es gelang nicht, für ACAE  $UZ_\tau$ -Werte > 3300 zu erhalten.

Bei der homogenen Hydrierung von ACAE mit  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  in Substanz und in Toluol wurden  $UZ_\tau = 1850$  bzw. 1720 bei  $a_0 = 21$  bzw. 15 erhalten [3],

während mit  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  ein  $\text{UZ}_\tau > 6000$  beobachtet wurde. Allerdings war in diesem Falle  $a_0$  nur 1.5 [3].

Um die Aktivität  $a_0$  und die erreichbaren  $\text{UZ}_\tau$ -Werte des hochaktiven Ru-Katalysators mit einem hochaktiven heterogenen Katalysator vergleichen zu können, wurde Mesityloxid in Substanz unter den gleichen Bedingungen mit Rhodium, aufgezogen auf  $\text{SiO}_2$ , hydriert [5]. Die Daten sind in Tab. 1, Nr. 12 angegeben. Es wurde eine Aktivität  $a_0 = 230$  erhalten und der  $\text{UZ}_\tau$ -Wert war  $> 250\,000$  bei einer mittleren Aktivität  $\bar{a}_\tau$  von 160. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die Leistungsfähigkeit selbst des aktivsten homogenen Hydrierungskatalysators  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  noch weit geringer ist als die des heterogenen  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  Katalysators, welcher im Gegensatz zu  $\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_3$  gegen Luft nicht empfindlich ist und MESI absolut selektiv zu Methylisobutyliketon hydriert.

### Beschreibung und Auswertung der Versuche

Die Hydrierung wurde wieder in der schon beschriebenen Apparatur durchgeführt [4]. Wegen der extremen Sauerstoffempfindlichkeit des Katalysators muss das als Sperrflüssigkeit im Bürettensystem verwendete Decan entgast und mit  $\text{H}_2$ -Gas gesättigt werden. Das Niveaugefäß muss von der Luft abgeschlossen und ebenfalls mit  $\text{H}_2$ -Gas gefüllt sein. Falls der verwendete Bomben-Wasserstoff nicht absolut luftfrei ist, färbt sich die rotviolette Reaktionslösung beim Start der Hydrierung von 1-Hexen nach einigen Minuten grün und die  $\text{H}_2$ -Aufnahme kommt zum Stillstand, so dass die Grünfärbung der Reaktionslösung von uns als Test für die Reinheit des Wasserstoffes verwendet wird. Die Produkte wurden durch GLC (Varian Modell 2800) analysiert.

Die zur Berechnung der Lebensdauer  $\tau$  festgelegte Definition ist nicht ganz willkürlich. Von präparativen Überlegungen ausgehend wurde im vorliegenden Falle festgelegt, dass der Katalysator "desaktiviert" ist, wenn seine Aktivität  $a_t$  auf  $1/10$  der Aktivität  $a_0$  abgefallen ist ( $a_\tau = 0.1 \times a_0$ ). Die Aktivität  $a_t$  zur Zeit  $t$  erhält man aus den Figuren nach:  $a_t = \Delta \text{UZ}_t / \Delta t$  und  $\text{UZ}_t = \frac{\text{ml H}_2 \times 1000}{24 \times [\text{Ka}] \times v}$  mit [Ka]

in mMol und  $v$  = Volumen des Ansatzes in ml. Die mittlere Katalysatoraktivität  $\bar{a}_\tau = \text{UZ}_\tau / \tau$ . Dieser  $\bar{a}_\tau$ -Wert ist mit der mittleren Raum-Zeit-Ausbeute  $(\text{RZA})_\tau$  identisch, denn er gibt an, wieviele mMol Produkt während der Zeit  $\tau$  in 1 Minute in einem Ansatz von 1 Liter, der 1 mMol Katalysator, gelöst oder suspendiert, enthält, gebildet werden. So bildet ein 1 mMol "Rh" aufgezogen auf  $\text{SiO}_2$  und suspendiert in 1 Liter MESI während 2000 Minuten 170 mMol Methylisobutyliketon (Tab. 1, Nr. 12) pro Minute, d.h. das Produkt muss nach  $\sim 20$  Min. abgezogen und neues MESI aufgegeben werden. Da eine solch extrem schnelle  $\text{H}_2$ -Aufnahme diffusionskontrolliert ist, wurde der Versuch Nr. 12 mit wesentlich weniger Katalysator durchgeführt (Tab. 1, siehe Fussnote b).

### Dank

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

## Literatur

- 1 P.S. Hallmann, B.R. McGarvey und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3143.
- 2 D. Evans, J.A. Osborn, F.H. Jardine und G. Wilkinson, *Nature*, 208 (1965) 1203.
- 3 W. Strohmeier und E. Hitzel, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 389.
- 4 W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1493.
- 5 W. Strohmeier und M. Michel, wird demnächst publiziert.