

Preliminary communication

HOMOGENE KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON ALDEHYDEN IN SUBSTANZ MIT $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$

WALTER STROHMEIER* und HANNELORE STEIGERWALD

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Februar 1977)

Summary

With a homogeneous catalyst, prepared in situ by reaction of $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$ with acetic acid, saturated and unsaturated aldehydes are hydrogenated at 10 atm without solvent. Turnover numbers up to 8000 could be obtained but hydrogenation of unsaturated aldehydes is not selective. Ketones are not hydrogenated at 10 atm.

Einleitende Bemerkungen

Für die homogene katalytische Hydrierung von Kohlenstoff–Kohlenstoff-Mehrfachverbindungen sind zahlreiche Komplexverbindungen der Metalle der 8. Gruppe bekannt [1], aber nur mit einigen dieser Katalysatoren kann die C=O Bindung in Aldehyden homogen hydriert werden. So wurde beobachtet, dass mit $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$, gelöst in Essigsäure, n-Butyraldehyd bei 50°C und 1 atm H_2 quantitativ zu n-Butanol hydriert werden kann [2], wobei als wahrer Hydrierungskatalysator eine Mischung von gebildeten Iridium-hydrido-Aceten angenommen wird [2]. Da in Essigsäure als Solvens gearbeitet wird, fällt ein Teil des Produktes als Butylacetat an. In reinem Butyraldehyd wurde keine Hydrierung beobachtet. Im Zuge unserer Untersuchungen über homogene Hydrierungen im reinen Substrat mit dem Ziel hohe Aktivitäten a (mMol Produkt/mMol Katalysator \times min) und Umsatzzahlen UZ (mMol Produkt/mMol Katalysator) zu erhalten, versuchten wir die Iridium-hydrido-Acetat-Komplexe in situ herzustellen und damit die reinen Aldehyde zu hydrieren. Da bei technischen Prozessen die Hydriergase bei mittleren Drucken anfallen, wurde die Hydrierung bei p 10 atm in einer Metall–Glas-Apparatur [3] durchgeführt, um visuell festzustellen, ob die Katalyse über die gesamte Reaktionszeit homogen abläuft. Weiterhin interessierte die Frage, ob es möglich ist, unter diesen Bedingungen in einem ungesättigten Aldehyd selektiv nur die Carbonylgruppe zu hydrieren.

Experimentelle Ergebnisse




Es wurde aus 0.063 mMol $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$ und 2 ml Eisessig im Reaktionsgefäß der Hydrierungskatalysator hergestellt, das Substrat dazugegeben und nach Einstellen der Reaktionstemperatur die Hydrierung durch Rühren bei p 10 atm gestartet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Wie die Versuche Nr. 1–7 der Tab. 1 zeigen, entfaltet das in situ hergestellte Katalysatorsystem eine mittlere Aktivität \bar{a}_t von 1.35 bis 8.2 für die homogene Hydrierung von gesättigten Aldehyden, wobei Umsatzzahlen UZ_t über 7000 erhalten werden. Bei vergleichbaren Temperaturen nimmt die mittlere Hydrierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome in $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$ ab. Verzweigung am Kohlenstoffgerüst erschwert die Hydrierung ebenfalls.

Am Beispiel der Hydrierung von Crotonaldehyd wurde untersucht, ob in einem ungesättigten Aldehyd eine selektive Hydrierung der Carbonylgruppe möglich ist. Wie die Ergebnisse des Versuches Nr. 8 (Tab. 1) zeigen, hat das Katalysatorsystem eine hohe Aktivität, die Produktverteilung zeigt jedoch, dass sowohl die C=O Gruppe (5% Butanol) als auch die C=C Doppelbindung (37% Butyraldehyd) getrennt hydriert werden. Die Bildung von Butanol (21%) erfolgt dann im 2. Schritt der Katalyse. Wird die Reaktion über 1600 min durchgeführt (Nr. 9 Tab. 1), so erhält man als Hauptprodukt 82% Butanol neben nur noch je 4% Butenol und Butyraldehyd. Die Hydrierung verläuft somit nicht selektiv. Wird die Hydrierung des Crotonaldehydes bei 80°C durchgeführt (Nr. 10 Tab. 1), so verläuft die Hydrierung sehr langsam, aber eindeutig zum Butyraldehyd. Im GLC konnte in der angegebenen Reaktionszeit weder Butanol noch Butenol nachgewiesen werden. Da andererseits aber, wie Versuch Nr. 1 zeigt, Butyraldehyd bei 80°C sehr schnell hydriert wird, ergibt sich aus diesem Befund die Vermutung,

TABELLE 1

ANFANGSAKTIVITÄT a_0 (30 min nach Start), MITTLERE AKTIVITÄT \bar{a}_t UND UMSATZZAHLEN UZ_t IN DER REAKTIONSZEIT t FÜR DIE HOMOGENE KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON ALDEHYDEN MIT DEM AUS $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$ (0.063 mMol) UND 2 ml EISESSIG IN SITU HERGESTELLTEM KATALYSATOR. GESAMTDRUCK: 10 atm

Nr.	Substrat (mMol)	T (°C)	a_0	t (min)	\bar{a}_t	UZ_t^a	Mol % Produkt im Ansatz nach der Reaktionszeit t		
									
1	n-Butyraldehyd (283)	80	26.5	400	8.2	3280	73		
2	i-Butyraldehyd (272)	110	9	1700	2.95	3540	82		
3	Heptanal (198)	80	4.5	370	1.8	666	21		
4	Heptanal (198)	90	5.7	1350	1.48	2000	64		
5	Isononylaldehyd (146)	80	2.9	420	1.56	655	28		
6	2-Äthylhexan-1-al (160)	110	4.0	1500	1.35	2030	80		
7	Benzaldehyd (500)	110	7.3	1800	4.32	7780	98		
8	Crotonaldehyd (304)	110	7.5	350	11.6	4050	21	5	37
9	Crotonaldehyd (304)	110	7.5	1600	5.1	8270	82	4	4
10	Crotonaldehyd (304)	80	0.8	350	0.66	230	0	0	5
11	2-Äthyl-2-hexen-1-al (167)	110	0.8	1400	0.7	980	17		3
12	Hydrozimmtaldehyd (240)	110	11	1200	2.53	3040	80	20	
13	Zimmtaldehyd (200)	110	6.6	675	6.25	4220	20	37	3

^aBezogen auf mMol H_2 aufgenommen pro mMol Katalysator.

dass das Katalysatorsystem bei 80°C durch Komplexbindung an den Crotonaldehyd blockiert wird.

Auch 2-Äthyl-2 hexen-1-al wird wie Versuch Nr. 11 zeigt, homogen mit mässiger Geschwindigkeit hydriert. Die Reaktion ist jedoch analog zu den Ergebnissen des Crotonaldehyds nicht selektiv.

Bei der Hydrierung des Hydrozimtaldehydes, welche mit guter Geschwindigkeit abläuft (Versuch Nr. 12), wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass die H₂-Aufnahme genau der Bildung des Hydrozimtalkohols entsprach, so dass der gebildete Zimtalkohol nur durch Isomerisierung des Hydrozimtaldehydes entstanden sein konnte. Um festzustellen, unter welchen Bedingungen diese Isomerisierung eintritt, wurde Hydrozimtaldehyd unter Stickstoff bei 110°C mit dem Katalysatorsystem gerührt, nach 400 min konnte kein Zimtalkohol nachgewiesen werden. Nachdem N₂ durch H₂-Gas (1 atm Druck) ersetzt worden war, setzte die Hydrierung ein. Das Reaktionsprodukt enthielt wieder Zimtalkohol und Hydrozimtalkohol. Die Isomerisierung wird somit nur unter den Bedingungen der Hydrierung beobachtet. Bereits in einer früheren Arbeit [4] wurde festgestellt, dass auch die Isomerisierung von 1-Hexen sowie 2- und 3-Hexen mit IrXCOL₂ (X = Halogen, L = PhR₃) unter den Bedingungen der Hydrierung sehr schnell erfolgt, während sie unter N₂-Gas nicht oder nur extrem langsam abläuft.

Analog zu Crotonaldehyd wird auch Zimtaldehyd homogen hydriert, aber auch hier verläuft die Reaktion nicht selektiv, wie die Produktverteilung des Versuches Nr. 13 zeigt. In der GLC Analyse der Produkte wurden jedoch noch 4 weitere peaks gefunden, welche nicht eindeutig charakterisiert werden konnten und deren Summe ungefähr 25 Molprozent entsprach, wobei 19% einer relativ niedrig siedenden Komponente zugeordnet werden müssen. Die homogene Hydrierung des Zimtaldehydes mit dem vorgelegtem Katalysatorsystem ist somit weder selektiv noch eindeutig bezüglich des Reaktionsablaufes.

Versuche bei 80°C und 10 atm, die C=O Gruppe in den Ketonen Methyläthylketon und Methylisobutylketon mit dem in situ hergestellten Katalysatorsystem zu hydrieren, schlugen fehl. Auch bei Reaktionszeiten bis zu 7 Stunden konnte keine H₂-Aufnahme registriert werden. In Testversuchen wurde festgestellt, dass das Katalysatorsystem durch Ketone nicht völlig blockiert wird, denn in einer Mischung von 140 mMol n-Butyraldehyd und 140 mMol Methylisobutylketon wird der Butyraldehyd, wenn auch wesentlich langsamer als in Versuch Nr. 1 (Tab. 1) hydriert.

Da als aktive Katalysatorspezies eine Mischung von Iridium-hydrido-Acetat, gebildet aus Essigsäure und IrH₃(PPh₃)₃, angenommen wird [2] wurde versucht,

TABELLE 2

ANFANGSAKTIVITÄT a_0 (30 min nach Start) DER HOMOGENEN HYDRIERUNG VON 283 mMol n-BUTYRALDEHYD BEI 80°C UND DEM GESAMTDRUCK p 10 atm MIT DEM AUS 0.063 mMol IrH₃(PPh₃)₃ UND 2 ml CARBONSÄURE IN SITU HERGESTELLTEM KATALYSATOR

Nr.	Carbonsäure	a_0	K_G (25°C)
1	Propionsäure	26	1.34×10^{-5}
2	Essigsäure	26.5	1.76×10^{-5}
3	Trifluoressigsäure	3.2	0.59
4	Dichloressigsäure	1.3	3.32×10^{-2}
5	Ameisensäure	0	1.77×10^{-3}

ob sich die Katalysatoraktivität eventuell erhöhen lässt, wenn anstelle der Essigsäure Carbonsäuren anderer Azidität verwendet werden. Die Ergebnisse dieser Versuche mit n-Butyraldehyd sind in der Tab. 2 zusammengefasst.

Tab. 2 zeigt, dass nur mit Propionsäure die gleiche Aktivität des Katalysatorsystems wie mit Essigsäure erhalten wurde, während mit den wesentlich stärkeren Säuren Nr. 3 und 4 der Tab. 2 nur eine geringe Aktivität des in situ hergestellten Katalysators erreicht wurde. Mit Ameisensäure konnte der Hydrierungskatalysator nicht hergestellt werden.

Versuchsteil

In das Reaktionsgefäß wurden 61.3 mg $\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3$ (0.063 mMole) gegeben, das Gefäß an die Metallapparatur angesetzt [3], evakuiert und im N_2 -Gegenstrom 2 ml nicht entgaster Eisessig ins Reaktionsgefäß gesaugt. Für genaue Manipulationen siehe [3]. Anschliessend wurde kurz evakuiert, N_2 aufgegeben, der Iridiumkomplex durch Erwärmen im Ölbad auf 120°C unter Rühren gelöst, das Ölbad entfernt, das Reaktionsgefäß auf 50°C abgekühlt, kurz evakuiert, das nicht entgaste Substrat unter N_2 -Schutzgas eingesaugt, evakuiert und H_2 -Gas aufgegeben (3 mal), der bereits aufgeheizte Thermostat an das Temperierbad angeschlossen und die Hydrierung durch Rühren gestartet. Die Produktanalyse erfolgte durch GLC (Varian 2800 Apiezonsäule) durch Vergleich mit authentischen Proben.

Die Substrate wurden ohne Vorbehandlung vor dem Einsatz an der Luft (Nr. 1, 2 und 8, Tab. 1), die anderen im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der BASF (Ludwigshafen) für Proben von 2-Äthyl-2-hexen-1-al und deren Hydrierungsprodukte, und den Farbwerken Hoechst für das Substrat Isononylaldehyd.

Literatur

- 1 B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, John Wiley & Sons, London, 1973.
- 2 R.S. Coffey, *Chem. Commun.*, (1967) 923.
- 3 W. Strohmeier und A. Kaiser, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 273.
- 4 W. Strohmeier und R. Fleischmann, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 163.