

Journal of Organometallic Chemistry, 171 (1979) 121–129
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Homogene katalytische Hydrierung von Ketonen mit Ru-Komplexen

ohne Solvens

Walter Strohmeier und Luise Weigelt

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Marcusstr. 9-11
 D-8700 Würzburg (Bundes-Republik-Deutschland)

(Eingegangen den 14. Februar 1979)

Summary

The complexes $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$, $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ and $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{P}\phi_3)_2$ are very effective homogeneous catalysts in bulk hydrogenation of aliphatic, aromatic and cyclic ketones at $T = 160^\circ\text{C}$ and $p = 15$ bar. Catalysts activities (turnover = mol prod/mol cat · min) depend on substrate and additives and vary from 2, 3 to 33.

Zusammenfassung

Die Komplexe $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$, $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ und $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$ sind effektive homogene Katalysatoren für die Bulkhydrierung aliphatischer, aromatischer und cyclischer Ketone bei $T = 160^\circ\text{C}$ und $p = 15$ bar. Die Katalysatoraktivitäten (turnover = Mole Produkt/Mole Ka · Min) hängen vom Substrat und Additiven ab. Sie variieren von 2, 3 bis 33.

Einleitende Bemerkungen

Die Hydrierung der C = O Gruppe ist eine wichtige Synthesemethode. Im Gegensatz zu den zahlreichen Beispielen für die homogene katalytische Hydrierung der Kohlenstoffdoppelbindung sind nur wenige Beispiele für die homogene Hydrierung der C = O Gruppe in Aldehyden [1-4] und Ketonen [6-12] in Lösung bekannt, und die erreichten Kata-

lysatoraktivitäten sind bescheiden. Nun wurden aber bei der Hydrierung der C = C Bindung mit Ir-Komplexen als Katalysatoren (Ka) sehr hohe Aktivitäten a (turnover = MoleProd/MoleKa · Min) erhalten, wenn ohne Solvens (Bulk-Hydrierung) bei Temperaturen von 80-150°C und H₂-Drücken von 10-15 bar gearbeitet wurde [13]. Analog konnten auch bei der Hydrierung von Aldehyden in Bulk mit RuCl₂(CO)₂(PΦ₃)₂ hohe Aktivitäten und Umsatzzahlen UZ (turnovernumber = MoleProdukt/ MoleKa) erhalten werden [4]. Wir versuchten daher die homogene Bulk-Hydrierung von Ketonen mit Ru-Komplexen als Katalysatoren. Da aber bekannt ist, daß Alkohole in homogener Katalyse bereits bei 82°C dehydriert werden [14], wurde zuerst die Änderung der freien Reaktionsenthalpien ΔG_T^R der Hydrierung in der Gasphase als Funktion der Temperatur berechnet, um festzustellen, in welchem Temperaturbereich eine effektive Hydrierung von Ketonen aus thermodynamischen Gründen möglich ist (Abb. 1). Während z. B. bei T = 400 K für die Hydrierung der C = O Gruppe im Aldehyd Hexan ΔG_{400}^R mit -6,24 kcal noch stark negativ ist, sind die ΔG_{400}^R -Werte für die Hydrierung der C = O Gruppe in den Substraten S = Cyclohexanon und Aceton nur noch -3,41 und -2,05 kcal. Das thermodynamische Gleichgewicht liegt gemäß Gl. (1) nach $\Delta G_T^R = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \log K_p$ nicht mehr extrem auf der Seite der hydrierten Produkte.

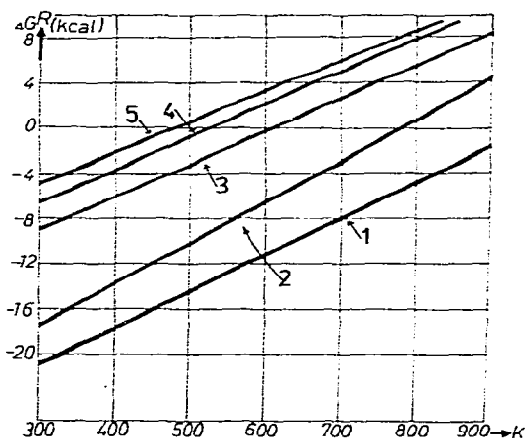
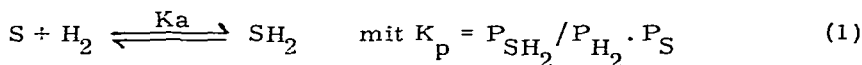


Abb. 1 Freie Reaktionsenthalpie ΔG_T^R für die Gasphasenhydrierung der Substrate; 1-Penten (1); Cyclohexen (2); Hexanal (3); Aceton (4) und Cyclohexanon (5) als Funktion der Temperatur [21].

Aus diesen thermodynamischen Gründen ist es möglich, i-Propanol mit RhCl_6^{3-} in homogener Katalyse bereits bei 82° zu Aceton zu dehydrieren [14], wenn auch die Katalysatoraktivität mit $a = 0,01$ gering ist [15]. Weiterhin können primäre und sekundäre Alkohole im Bereich von 80 bis 200°C homogen mit $\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)_2\text{CO}(\text{P}\phi_3)_2$ zu Aldehyden und Ketonen dehydriert werden, wenn bei Normaldruck gearbeitet wird [16]. Bei der homogenen Dehydrierung von i-Propanol bei 82°C wird mit diesem Katalysator bereits eine Aktivität von $a = 2,0$ erreicht, während mit $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ im schwach basischen Medium unter gleichen Bedingungen $a = 1,0$ ist [17]. Somit verläuft in flüssiger Phase bei Normaldruck und milden Temperaturen die Gl. (1) auch in Richtung der Dehydrierung. Daraus folgt, daß eine effektive katalytische Hydrierung von Ketonen nur bei höheren H_2 -Drücken und Temperaturen, bei welchen $\Delta G_T^R < \text{Null}$ ist, realisiert werden kann.

Wir haben daher die Bulk-Hydrierung von Ketonen mit den Dehydrierungskatalysatoren $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{P}\phi_3)_2$ und $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ bei 160°C und $p_{\text{H}_2} = 15$ bar untersucht, obwohl bekannt ist, daß $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ bei 70°C und 10 bar in benzolischer Lösung Ketone nicht hydriert [5].

Experimentelle Ergebnisse

Durch orientierende Versuche wurde zunächst festgestellt, daß ohne Solvens bei 160°C und $p = 15$ bar die Rutheniumkomplexe $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ (I), $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ (II) und $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{P}\phi_3)_2$ (III) effektive Hydrierungskatalysatoren für aliphatisch, aromatisch und cyclische Ketone sind. Der Katalysator (III) läßt sich mit dem Additiv CF_3COOH und Katalysator (I) mit KOH aktivieren. Die Hydrierungsgeschwindigkeiten hängen vom Typ des Katalysators, vom Substrat und der Menge der Additive ab. In der Tab. 1 sind nur die Versuchsergebnisse enthalten, mit welchen bezüglich der angegebenen Substrate und der Katalysatoren die beste Aktivität a und gute Ausbeuten an hydriertem Produkt erreicht wurden. Für die Katalysatoren (II) und (III) wurden nur für die unter Nr. 8-10 angegebenen Substrate optimale Reaktionsbedingungen aufgesucht.

In der Abb. 2 ist die Produktbildung als Funktion der Zeit und des Substrates für den Katalysator $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ dargestellt. Um festzustellen, ob die Abflachung der Produkt-Zeit-Kurven durch eine Desaktivierung des Katalysators oder durch die Abnahme der Substratkonzentration hervorge-

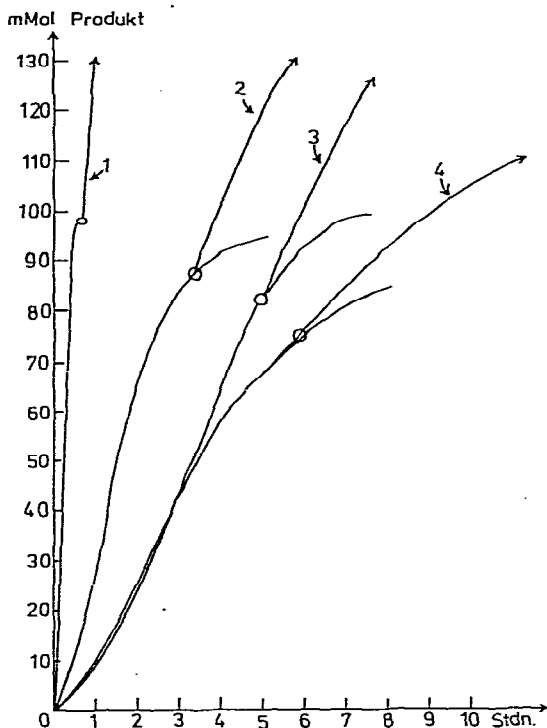


Abb. 2 Produktbildung als Funktion der Zeit bei der katalytischen Hydrierung von 100 mMol Ketonen mit $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$; $K_a = 0,11$ mMol; $p = 15$ bar; $T = 160^\circ\text{C}$. Additiv: 0,7 mMol KOH; Cyclohexanon (1, ohne KOH); Methyläthylketon (2); Benzophenon (3, ohne KOH); Methylisobutylketon (4); O = Zugabe weiterer 100 mMol des Ketons.

rufen wird, wurde nach etwa 90% Umsatz nochmals 100 mMol Substrat zum Reaktionsansatz gegeben [18]. Wie die Abb. 2 zeigt, findet keine Desaktivierung des Katalysators statt. Die Hydrierung setzt sofort ein. Da das zugegebene Substrat nun im Produkt als Solvens gelöst ist, werden die in Tab. 1 angegebenen Anfangsaktivitäten \bar{a}_{20} nicht mehr ganz erreicht.

Einfluß der Additive auf die Katalysatoraktivität

Mit $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ können die Ketone auch ohne Zugabe von KOH hydriert werden. Unter dieser Bedingung wird Cyclohexanon am schnellsten hy-

Tab.1 Mittlere Katalysatoraktivität \bar{a}_{20} in 20 Minuten nach Start der Hydrierung und \bar{a}_t über die Reaktionszeit t der Bulk-Hydrierung von 100 mMol Keton mit den Katalysatoren (I), (II) und (III). M_t = Molprozent hydriertes Produkt in der Zeit t . $T = 160^\circ\text{C}$; $p = 15$ bar; Ka-Einwaage : 0,11 mMol.

Nr.	Substrat	\bar{a}_{20}	t(Min)	\bar{a}_t	M_t
(I) $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ plus 0,7 mMol KOH					
1	Cyclopentanon	8,2	400	2,1	93
2 ^x	Cyclohexanon	27	80	22,3	98
3	Cycloheptanon	6,8	440	1,96	95
4	Methyläthylketon	3,4	300	2,9	96
5	Methylisobutylketon	2,3	480	1,55	82
6 ^x	Benzophenon	3,4	440	2,0	98
7 ^x	Acetophenon	9	460	1,74	88
(II) $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$					
8	Cyclohexanon	9,5	180	4,8	96
(III) $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{P}\phi_3)_2$ plus 1,7 mMol CF_3COOH					
9	Cyclohexanon	33	40	22,5	99
10	Acetophenon	11	300	2,8	93

^x ohne Additiv

driert. Am Beispiel des Methylisobutylketons wurde die Zugabe von KOH im Bereich von 0 bis 4,25 mMol variiert. Die optimale Katalysatoraktivität wurde mit 0,7 mMol KOH erhalten. Bei Zugabe von 4,25 mMol KOH wird der Katalysator heterogen und inaktiv. Für die Versuche 1, 3 und 4 wurde die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität als Funktion des zugegebenen KOH nicht untersucht. Es ist jedoch aus der Katalyse des H_2 -Transfers mit $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ bekannt, daß die Katalysatoraktivität von der Menge der zugegebenen Base abhängt [19, 20]. Für die Optimierung der Bulk-Hydrierung eines speziellen Ketons müßte daher der Einfluß

der Base und ihrer Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit jeweils gesondert untersucht werden.

Auch die Hydrierung mit $\text{Ru}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{CO}(\text{P}\phi_3)_2$ kann ohne Anwesenheit der freien Säure CF_3COOH durchgeführt werden. Analog zum H_2 -Transfer mit diesem Katalysator [16] wird auch seine Aktivität in der Hydrierung durch Zugabe von CF_3COOH erhöht. Das optimale Verhältnis von Ka : Säure hängt vom jeweiligen Substrat ab. Bei der Hydrierung nach Versuch Nr. 9 wurde festgestellt, daß der Katalysator heterogen wird, wenn $\text{Ka} : \text{Säure} \gg 1 : 100$ ist.

Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Hydriergeschwindigkeit

Bei den Versuchen der Tab. 1 war das Verhältnis von $\text{Ka} : \text{S} = 1, 1 : 1000$, und wie Abb. 2 zeigt, erhält man damit für präparative Ansätze günstige Umsatzzeiten. Orientierende Experimente zeigten, daß prinzipiell auch bei $\text{Ka} : \text{S} = 1 : 5000$ hydriert werden kann, doch werden dann

Tab. 2 Mittlere Katalysatoraktivität $\bar{a}_{10\%}$ von $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ für 10% Umsatz bei der Hydrierung von Ketonen als Funktion des Verhältnisses Katalysator : Substrat. Ansatz: 300 mMol Substrat; $T = 160^\circ\text{C}$; $p = 15$ bar.

Nr.	Substrat	Ka : S	$\bar{a}_{10\%}$
1	Cyclohexanon	1 : 30.000	19
2		1 : 12.000	22
3		1 : 6.000	21
4		1 : 3.000	14
5	Methylisobutyl - keton	1 : 1.500	2,5
7		1 : 1.000	2,9

die Reaktionszeiten bis zu 90% Umsatz entsprechend lang, wenn die mittlere Aktivität $\bar{a}_{20} < 10$ ist. Mit dem Katalysator $\text{RuCl}_2(\text{P}\phi_3)_3$ wurde daher die präparative Hydrierung der Ketone Cyclohexanon und Methylisobutylketon als Funktion des Verhältnisses $\text{Ka} : \text{S}$ untersucht, wobei jeweils 300 mMol Substrat eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Innerhalb der Fehlergrenze hängt die Katalysatoraktivität nicht vom Verhältnis $\text{Ka} : \text{S}$ ab. Bei Versuch Nr. 4 ist allerdings die H_2 -Aufnahme

pro Minute so groß, daß bereits die Nachlieferung des H_2 -Gases trotz intensiven Rührens in die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht, sie wird diffusionskontrolliert. Die Zeit-Umsatzkurven der Hydrierung von Cyclohexanon und Methylisobutylketon als Funktion des Verhältnisses $Ka : S$ sind in Abb. 3 dargestellt. Sie zeigen, daß es für präparative Ansätze vorteilhaft ist, bei $\bar{a}_{20} < 10$ mit $Ka : S = 1 : 3.000$ und bei $\bar{a}_{20} < 10$ mit $Ka : S = 1 : 1.000$ zu arbeiten. Unter diesen $Ka : S$ Verhältnissen kann Cyclohexanon zu 98 Mol % und Methylisobutylketon zu 90 Mol % hydriert werden.

Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Hydriergeschwindigkeit

Da, wie eingangs erwähnt, die Rutheniumkomplexe $RuCl_2(P\phi_3)_3$ und $Ru(CF_3CO_2)_2CO(P\phi_3)_2$ auch als Dehydrierungskatalysatoren eingesetzt werden können und wie Abb. 1 zeigt, die ΔG^R -Werte für die Hydrierung mit steigender Temperatur positiveren Werten zustreben, kann die Katalysatoraktivität dieser Rutheniumkomplexe für die Hydrierung durch Steigerung der Reaktionstemperatur nicht beliebig erhöht werden, da dann die Rückreaktion, die Dehydrierung einsetzt. Am Beispiel der Hydrierung des Cyclohexanons wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Hydriergeschwindigkeit festgestellt. Im Bereich von 130 bis 180°C wird

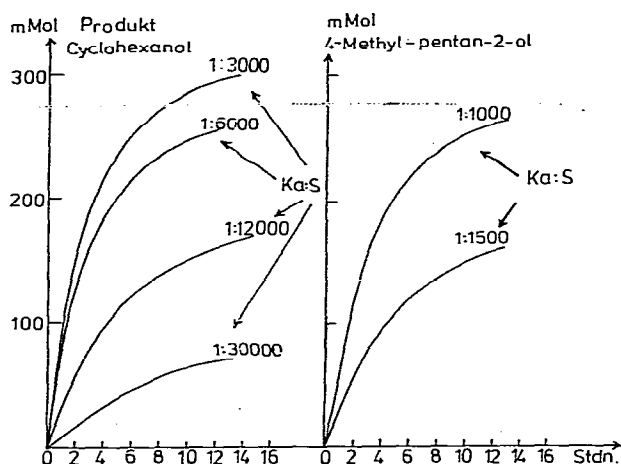


Abb. 3 Produktbildung als Funktion der Zeit und des Verhältnisses $Ka : S$ bei der Hydrierung von 300 mMol Cyclohexanon und Methylisobutylketon ($Ka + 0,7$ mMol KOH) mit $RuCl_2(P\phi_3)_3$; $T = 160^\circ C$; $p = 15$ bar; $Ka = 0,1$ mMol.

innerhalb der Meßgenauigkeit in 10 Stdn. eine 98%ige Hydrierung erreicht. Die Zeit-Umsatzkurven sind in diesem Temperaturbereich fast identisch. Es liegt hier der interessante Fall vor, daß die zu erwartende Zunahme der Hydriergeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur durch die Zunahme der Dehydrierungsgeschwindigkeit kompensiert wird.

Andererseits sollte bei gleicher Temperatur die Hydrierungsgeschwindigkeit mit zunehmendem H_2 -Druck erhöht werden. Dieser Effekt wurde am Beispiel der Hydrierung von Acetophenon mit $RuCl_2(P\phi_3)_3$ bei $160^\circ C$ untersucht, da dieses Substrat bei $160^\circ C$ nur einen Dampfdruck von 123 Torr hat. Die Hydrierung von 100 mMol Acetophenon mit 0,11 mMol $RuCl_2(P\phi_3)_3$ bei $160^\circ C$ im Bereich von 5 bis 20 bar zeigte, daß die Katalysatoraktivität a für 20%igen Umsatz nach der Gleichung $a = 0,9 \cdot \sqrt{p_{H_2}}$ proportional mit der Wurzel des H_2 -Druckes anstieg.

Experimenteller Teil

Die Hydrierungen wurden in der schon beschriebenen kombinierten Metall-Glasapparatur durchgeführt [22]. Gemessen wurde die H_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit. Die Produktbildung wurde durch g.l.c. festgestellt. Der Anteil von Nebenprodukten war nie größer als 1%. Die Herstellung der Katalysatoren $RuCl_2(P\phi_3)_3$, $Ru(CF_3CO_2)_2CO(P\phi_3)_2$ und $RuH_2(CO)(P\phi_3)_3$ erfolgte nach der Literatur [23, 24, 25]. Die flüssigen Substrate wurden entgast und dann in das mit N_2 gespülte Reaktionsgefäß gegeben. Nach Zugabe des Katalysators erfolgte nochmalige Entgasung des Ansatzes und dann Aufgabe des H_2 -Druckes. Die Substrate waren Produkte der Firma Merck, Acetophenon ein technisches Produkt (Reinheit 99%) der Chem. Werke Iüls AG. Die Substrate wurden keiner Vorbehandlung unterworfen. Die Hydrierung von Acetophenon zur Analyse erfolgte langsamer als die des technischen Produktes.

Dank

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

Literatur

1. R.S. Coffey, Chem. Comm. (1967) 923
2. W. Strohmeier u. H. Steigerwald, J. Organomet. Chem. 129 (1977) C 43
3. D.R. Fahey in "Catalysis in Organic Syntheses" P. N. Rylander u. H. Greenfield (Ed), Academic Press, London (1976) p. 293

4. W. Strohmeier u. L. Weigelt, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 189
5. J. Tsuji u. H. Suzuki, *Chemistry Letters* (1977) 1085
6. R. R. Schrock u. J. A. Osborn, *Chem. Comm.* (1970) 567
7. P. Bonvicini, A. Levi, G. Modena u. G. Scorrano, *Chem. Comm.* (1972) 1188
8. A. Levi, G. Modena u. G. Scorrano, *Chem. Comm.* (1975) 6
9. M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, H. Iwane u. Y. Takegami, *Chem. Letters* (1973) 239
10. B. Heil, S. Tóros, S. Vastag u. L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) C 41
11. G. Zassinovich, A. Camus u. G. Mestroni, *Inorganic Nucl. Chem. Letters* 12 (1976) 865
12. M. Gargano, P. Giannoccaro u. M. Rossi, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 239
13. W. Strohmeier, H. Steigerwald u. M. Lukács, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 135
14. H. B. Charman, *J. Chem. Soc. B* (1970) 584
15. W. Strohmeier, E. Hitzel u. B. Kraft, *J. Molecular Catalysis*, 3 (1977/78) 61
16. A. Dobson u. St. D. Robinson, *Inorganic Chemistry* 16 (1977) 137
17. B. Kraft, Diplomarbeit 1978, Universität Würzburg
18. W. Strohmeier u. E. Hitzel, *J. Organomet. Chem.* 87 (1975) 257
19. Y. Sasson u. J. Blum, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1887
20. L. Kh. Freidlin, V. Z. Sharf, V. N. Kruitii u. T. V. Lisyak, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* (1973) 1868
21. D. R. Stull, E. F. Westrum u. G. C. Sink : *The Chemical Thermodynamic of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, London (1969)
22. W. Strohmeier u. A. Kaiser, *J. Organomet. Chem.* 114 (1976) 273
23. T. A. Stephenson u. G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 945
24. A. Dobson, H. D. Robinson, u. M. F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton* (1974) 370
25. A. Ahmad, S. D. Robinson u. M. F. Uttley, *J. Chem. Soc. Dalton* (1972) 843