

## SELEKTIVE HYDRIERUNG VON MESITYLOXID ZU METHYLISOBUTYLKETON MIT DEM KATALYSATOR $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

WALTER STROHMEIER und ERICH HITZEL

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Dezember 1974)

### Summary

Mesityl oxide, dissolved in toluene is selectively hydrogenated to methylisobutylketone in the presence of the catalyst  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . After 70% conversion the catalyst is deactivated. Without solvent, distilled but not degassed mesityl oxide is completely and selectively hydrogenated to methylisobutylketone. Turnover numbers are 4400. Under these hydrogenation conditions the catalyst is active for more than 100 hours.

### Zusammenfassung

Mit dem Katalysator  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  wird Mesityloxid, gelöst in Toluol, selektiv zu Methylisobutylketon hydriert. Nach 70% Umsatz ist der Katalysator deaktiviert.

Ohne Lösungsmittel wird destilliertes aber nicht entgastes Mesityloxid vollständig und selektiv zu Methylisobutylketon hydriert. Die Umsatzzahlen sind 4400. Unter diesen Hydrierbedingungen ist der Katalysator über mehr als 100 Stunden aktiv.

---

### Einleitende Bemerkungen

Ein wichtiges Problem in der homogenen katalytischen Hydrierung ist die selektive Hydrierung einer speziellen Doppelbindung, wenn das Molekül mehrere Doppelbindungen oder andere funktionelle Gruppen enthält, welche im Prinzip hydriert werden können. Für eine präparative elegante Hydrierung muss die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_1$  für die zu hydrierende Gruppe oder Bindung wesentlich grösser sein als die Hydrierungsgeschwindigkeit  $r_2$  für die konkurrierende Bindung oder Gruppe. Ist  $r_1 \approx 100 \times r_2$ , so kann das Substrat zu 98% hydriert werden, ohne dass die zweite Doppelbindung angegriffen wird [1]. Weiterhin sollte eine selektive Hydrierung ohne Lösungsmittel mit dem reinen Substrat bei hohen Umsatzzahlen realisiert werden.

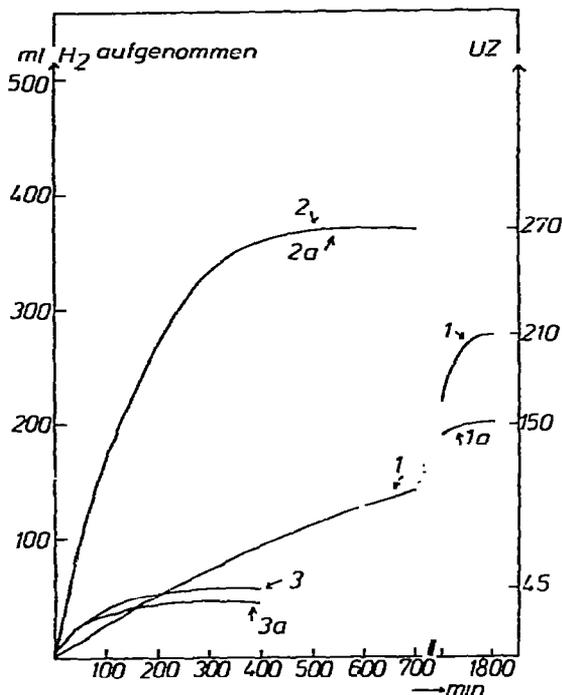


Fig. 1.  $H_2$ -Aufnahme von Mesityloxid gelöst in Toluol (Katalysator:  $RhCl(PPh_3)_3$ );  $[S] = 0.8 \text{ Mol l}^{-1}$ ;  $[Ka] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ; Reaktionsvolumen: 27.6 ml; Solvent und Substrat entgast. Kurve 1: bei  $25^\circ C$ ; Kurve 1a unter UV-Bestrahlung. Kurve 2  $\equiv$  2a; thermische und photochemische Hydrierung bei  $50^\circ C$ . Kurve 3 und 3a: thermische und photochemische Hydrierung bei  $50^\circ C$  mit nicht entgastem Reaktionsansatz; UZ = Umsatzzahl.

Uns interessierte nun die selektive Hydrierung von Mesityloxid ( $(CH_3)_2C=CCHCOCH_3$ ) zu Methylisobutylketon ( $(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$ ) bei milden Bedingungen ohne Bildung von 4-Methylpentanol-2.

Es ist bekannt, dass 1.5 ml Buten-2-al mit  $RhCl(PPh_3)_3$ , gelöst in 75 ml Benzol bei  $25^\circ$  und 760 Torr  $H_2$  in 16 Stunden zu Butanol selektiv hydriert wird [2]. Wegen der ziemlich verdünnten Benzollösung kann das gebildete Butanol nicht quantitativ isoliert werden. Die Ausbeute und die Bildungsgeschwindigkeit des Butanols könnte zwar durch Erhöhung der Konzentration und Temperatur gesteigert werden, aber gleichzeitig tritt Decarboxylierung ein und man erhält Nebenprodukte [2]. Erhöhung des  $H_2$ -Druckes resultiert in der gleichzeitigen Bildung des gesättigten Alkohols [2]. Da die Decarboxylierung von Ketonen mit  $RhCl(PPh_3)_3$  schärfere Bedingungen als die der Aldehyde erfordert, versuchten wir die selektive Hydrierung von Mesityloxid mit diesem Katalysator in Toluol. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt.

## 1. Hydrierung von Mesityloxid in Toluol

### (a) Thermische Reaktionsführung

Die Lösungen waren 0.8 molar an Substrat bei einer Katalysatorkonzentration von  $[Ka] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ . Lösungsmittel und Substrat wurden unter

Normaldruck destilliert und anschliessend sorgfältig entgast und mit  $N_2$ -Gas gesättigt. Bei  $25^\circ C$  wurde eine langsame Hydrierung mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_1 = 0.4 \text{ (mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1})^*$  beobachtet (Fig. 1, Kurve 1). Bei  $50^\circ C$  verlief die Hydrierung mit  $r_2 = 2.5$  wesentlich schneller, nahm aber nach einer Reaktionszeit von 50 Min laufend ab (Fig. 1, Kurve 2). Nach 600 Min kam die  $H_2$ -Aufnahme zum Stillstand (Umsatz 70%). Im GLC-Diagramm konnte kein Alkohol nachgewiesen werden. Die Hydrierung verlief streng selektiv. Erneute Zugabe von Mesityloxid zum Reaktionsansatz ergab keine weitere  $H_2$ -Aufnahme. Der Katalysator wird während der Hydrierung desaktiviert.

Werden Lösungsmittel und Substrat bei Normaldruck destilliert, aber nicht entgast, so erhält man bei  $50^\circ C$  die Hydrierungskurve 3. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_3$  ist zu Beginn 1.0 und nimmt sehr schnell ab. Nach 300 Min wird bei nur 11% Umsatz kein  $H_2$ -Gas mehr aufgenommen, der Katalysator ist inaktiv geworden. Im GLC-Diagramm wurde kein Alkohol nachgewiesen.

### (b) Photochemische Reaktionsführung

Werden die Ansätze der Kurven 1, 2 und 3 unter einer schwachen UV-Bestrahlung [3] durchgeführt, so beobachtet man zu Beginn die gleiche Hydrierungsgeschwindigkeit wie im thermischen Ansatz, der Katalysator wird aber mit zunehmender Reaktionszeit bei den Ansätzen der Kurven 1 und 3 noch schneller desaktiviert (Fig. 1, Kurven 1a und 3a) als in den entsprechenden thermischen Ansätzen.

## 2. Selektive Hydrierung von reinem Mesityloxid

### (a) Thermische Reaktionsführung

25 ml (= 220 mMol) bei Normaldruck destilliertes und entgastes Mesityloxid wurden bei  $50^\circ$  mit  $RhCl(PPh_3)_3$  ( $[Ka] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ) hydriert. Die Reaktion startet mit der wesentlich grösseren Geschwindigkeit  $r_4 = 8.7$  (Fig. 2, Kurve 4) als im vergleichbaren Ansatz in Toluol ( $r_2 = 2.5$ ). Nach 50 Min nimmt  $r$  ab und nach 800 Min, wenn 20 mMol Mesityloxid hydriert sind, wird kein  $H_2$ -Gas mehr aufgenommen. Die Hydrierung verläuft jedoch streng selektiv, da im GLC-Diagramm kein Alkohol nachgewiesen werden konnte. Gibt man zum Reaktionsansatz nochmals die gleiche Menge Katalysator, so wird die Hydrierungskurve 4 reproduziert (Kurve 4a). Der Katalysator ist nach Hydrierung von weiteren 20 mMol Mesityloxid wieder desaktiviert.

Wird der Katalysator in 25 ml nicht entgastem Mesityloxid gelöst, die Lösung 3 Minuten unter Luft gerührt und dann die Luft durch  $H_2$ -Gas ersetzt, so startet die Hydrierung zunächst sehr langsam mit  $r_5 = 0.05$ . Die Hydrierungsgeschwindigkeit beschleunigt sich jedoch laufend und erreicht nach 6 Stunden den Wert  $r_6 = 3.2$ . Diese Hydrierungsgeschwindigkeit bleibt über 50 Stunden konstant und fällt dann langsam bis zur vollständigen Durchhydrierung der 25 ml (= 220 mMol) Mesityloxid ab, wobei eine Umsatzzahl UZ von 4400 erreicht wird. Das hydrierte Produkt bestand aus reinem Methylisobutylketon. Bei dieser Versuchsführung war in den ersten 6 Stunden die Hydrierung eine homogene Katalyse

\* Im folgenden hat  $r$  immer die Dimension:  $\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$

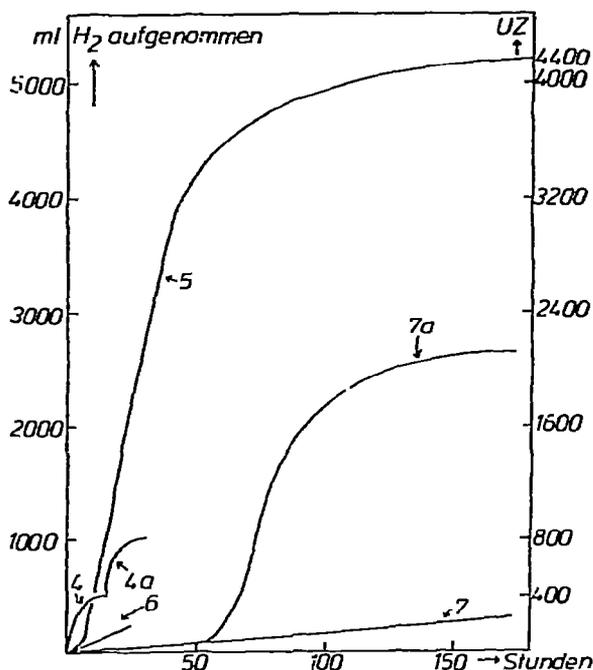


Fig. 2.  $H_2$ -Aufnahme von unverdünntem Mesityloxid bei  $50^\circ C$ . Katalysator:  $RhCl(PPh_3)_3$ ;  $[Ka] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ ; Reaktionsvolumen: 25 ml. Kurve 4: Mesityloxid entgast; Kurve 4a: es wurde nochmals die gleiche Menge Katalysator zum Ansatz der Kurve 4 gegeben. Kurve 5: Mesityloxid nicht entgast und Reaktionslösung vor Zugabe des  $H_2$ -Gases 3 Min unter Luft gerührt. Kurve 6: gleicher Ansatz aber 10 Min unter Luft vor  $H_2$ -Gas Zugabe gerührt. Kurve 7: Ansatz der Kurve 5 aber unter UV-Bestrahlung ( $\Phi = 3 \text{ mMol h}\nu \text{ h}^{-1}$ ); Kurve 7a: Ansatz der Kurve 7, 53 Stunden bestrahlt, dann thermische Hydrierung.

(klare gelbe Lösung). Als nach 6 Stunden die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_5$  von 0.05 auf 3.2 angestiegen war, wurde ein feiner, grauer, suspensierter Niederschlag beobachtet und die Reaktionslösung wurde farblos. Ob von diesem Zeitpunkt an die Hydrierung als heterogene oder heterogene plus homogene Katalyse abläuft, muss noch näher untersucht werden. Die bisherigen Versuche, welche reproduzierbar waren, zeigten jedoch eindeutig, dass unter dem Einfluss geringer Mengen Sauerstoff der Katalysator  $RhCl(PPh_3)_3$  gelöst in Mesityloxid zunächst stark desaktiviert wird ( $r_4 = 8.7$  und  $r_5 = 0.05$ ), aber unter den Bedingungen der Hydrierung ( $H_2$ -Atmosphäre) in einen sehr aktiven homogenen und/oder heterogenen Katalysator langer Lebensdauer umgewandelt wird. Dass die zur Erzeugung dieses aktiven Katalysators notwendige Menge Sauerstoff kritisch ist, zeigt die Kurve 6 (Fig. 2). In diesem Falle wurde der in nicht entgastem Mesityloxid gelöste Katalysator unter Luft 10 Min gerührt, die Luft durch  $H_2$ -Gas ersetzt und die Hydrierung gestartet, welche mit mässiger Geschwindigkeit ablief. Die Lösung blieb über 24 Stunden gelb gefärbt, der aktive Katalysator wurde nicht erzeugt.

#### (b) Photochemische Reaktionsführung

Wird der Reaktionsansatz der Kurve 5 unter einer schwachen UV-Bestrahlung (Quantenfluss  $h\nu = 3 \text{ mMol h}^{-1}$ ) hydriert, so startet die Hydrierung mit der Geschwindigkeit  $r_7 = 0.05$ , wie im analogen thermischen Ansatz, im Ge-

gensatz zum thermischen Ansatz tritt jedoch keine Aktivierung des Katalysators durch den vorhandenen Sauerstoff ein. Unter UV-Bestrahlung bleibt die Hydrierungsgeschwindigkeit mit  $r_7 = 0.05$  über 150 Stunden konstant (Kurve 7). Dass die UV-Bestrahlung die Aktivierung des Katalysators inhibiert zeigte eine Wiederholung des Versuchs der Kurve 7. Die Hydrierung verlief wieder unter UV-Bestrahlung sehr langsam ( $r_7 = 0.05$ ). Nach 53 Stunden wurde die UV-Bestrahlung abgeschaltet, die gelbe Lösung war klar. In der nun folgenden thermischen Reaktion nahm die Hydrierungsreaktion im Verlauf von 8 Stunden stark zu (Kurve 7a). Es bildete sich wieder ein feiner, grauer suspendierter Niederschlag und die Reaktionslösung wurde farblos. Nach 70 Stunden Gesamtreaktionszeit wurde eine Hydrierungsgeschwindigkeit von  $r_{7a} = 2.4$  erreicht, welche im Verlauf der nächsten 100 Stunden langsam abfiel. Im Vergleich zum rein thermischen Ansatz der Kurve 5 wurde nur eine Umsatzzahl von 2130 erreicht. Die Hydrierung war jedoch auch in diesem Ansatz streng selektiv.

### Versuchsteil

Mesityloxid (Firma Schuchardt) und Toluol wurden bei Normaldruck destilliert und anschliessend im Vakuum unter Rühren entgast und mit reinem  $N_2$ -Gas gesättigt. Der Katalysator wurde nach der Literatur hergestellt [4]. Die Hydrierungsapparatur wurde bereits beschrieben [5], es wurden jedoch Büretten von 1000 ml Inhalt verwendet. Gemessen wurde die  $H_2$ -Aufnahme als Funktion der Zeit mit  $r = -\partial H_2 / \partial t = -\partial S / \partial t$  ( $\text{mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Die Reaktionsprodukte konnten durch GLC an einer Apiezonsäule bei  $120^\circ$  nachgewiesen werden (Varian Aerograph 2800). Die Umsatzzahl UZ = umgesetzte Moleküle Mesityloxid pro Molekül eingesetztes  $RhCl(PPh_3)_3$ . Analyse gef.: C, 70.10; H, 4.88; P, 10.28; Cl, 3.88.  $RhCl(PPh_3)_3$  (925.3) ber.: C, 70.10; H, 4.90; P, 10.04; Cl, 3.83%.

### Dank

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

### Literatur

- 1 W. Strohmeier und L. Weigelt, *J. Organometal. Chem.*, **82** (1974) 417.
- 2 F.H. Jardine und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 270.
- 3 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 277.
- 4 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1711.
- 5 W. Strohmeier und T. Onoda, *Z. Naturforsch. B*, **24** (1969) 1493.