

Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) 417–420
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SELEKTIVE PHOTOCHEMISCHE HYDRIERUNG VON CYCLOHEXADIENEN MIT $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ALS KATALYSATOR

WALTER STROHMEIER und LUISE WEIGELT

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Juli 1974)

Summary

Under weak UV irradiation (flux: 3.5 mmol $h\nu/h$) the activity of the hydrogenation catalyst $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ is increased by factors of 2.5 and 10 compared with dark-reactions when 1,4- and 1,3-cyclohexadiene are hydrogenated in toluene at 50°C. Photochemical hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene gave up to 98% selectively of only cyclohexene. From a mixture of 1,3- and 1,4-cyclohexadiene, 1,3-cyclohexadiene is photochemically hydrogenated in yields of up to 90%, without formation of cyclohexane.

Zusammenfassung

Unter einer schwachen UV-Bestrahlung (Quantenfluss: 3.5 mMol $h\nu/h$) wird die Aktivität des Hydrierungskatalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, verglichen mit der Dunkelreaktion, um den Faktor 2.5 und 10 vergrößert, wenn 1,4- und 1,3-Cyclohexadien in Toluol bei 50°C hydriert werden. Die photochemische Hydrierung von 1,3-Cyclohexadien gab bis zu 98% Umsatz selektiv nur Cyclohexen. Aus einer Mischung von 1,3- und 1,4-Cyclohexadien wird 1,3-Cyclohexadien photochemisch bis zu 90% Umsatz selektiv ohne Bildung von Cyclohexan hydriert.

Einleitung

Die selektive homogene katalytische Hydrierung von mehrfach ungesättigten Verbindungen ist für präparative und technische Reaktionen von grossem Interesse [1, 2]. Von der Kinetik aus betrachtet gelingt eine selektive Hydrierung eines Dienes zum Monoen, wenn die Hydrierungsgeschwindigkeit des Dienes zum Monoen r_{Di} wesentlich grösser als die Hydrierungsgeschwindigkeit r_{Mo} des Monoens zum Alkan ist. Im Idealfall sollte r_{Mo} praktisch Null sein. Für die homogene katalytische Hydrierung von 1,4- und 1,3-Cyclohexadien (CHD) zu Cyclohexen in Dimethylacetamid bei 83°C mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

als Katalysator [3] könnte gezeigt werden, dass unter vergleichbaren Bedingungen in 5 Stunden der Umsatz von 1,4-CHD und 1,3-CHD zu Cyclohexen 62 bzw. 69% beträgt und im Produkt dann 2 bzw. 1% Cyclohexan enthalten war. Ging man von Cyclohexen aus, so war der Umsatz zu Cyclohexan in der gleichen Zeit nur 8%. Das Verhältnis der Hydrierungsgeschwindigkeit r_{Di}/r_{Mo} ist somit ungefähr 8/1.

Bei der präparativen Anwendung der selektiven Hydrierung sollten jedoch mindestens 90-95% des Dienes partiell zum Monoen hydriert werden, ohne dass das Alkan gebildet wird. Dies lässt sich nur erreichen, wenn das Verhältnis r_{Di}/r_{Mo} wesentlich grösser als 8/1 ist.

Wir hatten nun gefunden [4], dass die Aktivität des Katalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ wesentlich erhöht werden kann, wenn die Hydrierung unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung durchgeführt wird.

Versuche und Ergebnisse

Es wurde daher versucht die katalytische, homogene Hydrierung von 1,4- und 1,3-CHD und von Cyclohexen, gelöst in Toluol, mit dem Katalysator $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bei 50°C thermisch und photochemisch durchzuführen, um Reaktionsbedingungen zu finden, unter welchen $r_{Di} \gg r_{Mo}$ ist.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Fig. 1 dargestellt. Cyclohexen (Kurve 1) wird thermisch und photochemisch nur sehr langsam und innerhalb der Fehlergrenze mit der gleichen Geschwindigkeit $r_1 = 0.1 \text{ (mMol l}^{-1} \text{ min}^{-1})$

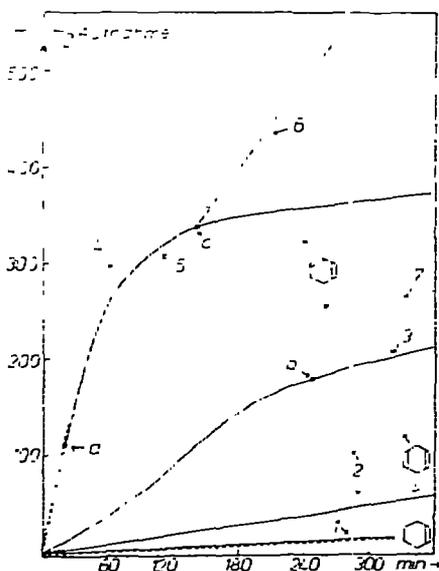


Fig. 1. Thermische (—) und photochemische (---) Hydrierung von Cyclohexen, 1,3- und 1,4-CHD in Toluol bei 50°C und $p(\text{H}_2) = 660 \text{ mm Hg}$ mit $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Quantenfluss = 3.5 mMol hv/h , $[\text{Ka}] = 2 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$; $[\text{Substrat}] = 0.66 \text{ Mol/l}$; Reaktionsvolumen: 25 ml. 1: Cyclohexen; 2: 1,4-CHD; 3 und 4: 1,3-CHD; 5: 1,3-CHD, 20 Min. bestrahlt. (Punkt a) dann thermisch hydriert; 6: zum Ansatz der Kurve 5 wurden nach 140 Minuten 2 ml 1,3-CHD gegeben (Punkt c); 7: der thermische Ansatz der Kurve 3 wurde nach 240 Minuten bestrahlt (Punkt b).

TABELLE 1

PHOTOCHEMISCHE HYDRIERUNG VON CYCLOHEXEN UND CYCLOHEXADIENEN MIT $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [K_a] = 2×10^{-3} Mol/l; [1,3CHD] = [1,4-CHD] = 0.66 Mol/l; $t = 50^\circ\text{C}$; Solvent Toluol; Quantenfluss = 3.5 mMol $h\nu/b$.

| Nr. | Substrat | Zeit (h) | Umsatz (%) | Produktzusammensetzung (Mol. %) | | | |
|-----|---------------------------|----------|------------|---------------------------------|---------------------------|---------|---------|
| | | | | C_6H_{12} | C_6H_{10} | 1,3-CHD | 1,4-CHD |
| 1 | C_6H_{10} | 6 | 5.5 | 5.5 | 94.5 | | |
| 2 | 1,4-CHD | 6 | 35 | 0 | 35 | | 65 |
| 3 | 1,3-CHD | 3 | 92 | 0 | 92 | 8 | |
| 4 | 1,3-CHD | 5 | 98 | < 0.5 | 98 | ~ 1.5 | |
| 5 | 1,3-CHD plus | 3 | 100 | 0 | 100 | 10 | 90 |
| 6 | 1,4-CHD | 5 | 120 | 3 | 114 | 4 | 79 |

^a bezogen auf die H_2 -Aufnahme pro Mol.

min^{-1}) hydriert*. 1,4-CHD (Kurve 2) wird thermisch etwas schneller hydriert ($r_2 = 0.27$) als Cyclohexen. Nach 6 h war im GLC-Diagramm kein Cyclohexan nachweisbar. Unter UV-Bestrahlung ist $r'_2 = 0.64$ und somit etwa 2.4 mal grösser als im thermischen Ansatz. Nach 6 h wurde im GLC-Diagramm kein Cyclohexan nachgewiesen. 1,3-CHD (Kurve 3) wird thermisch mit $r_3 = 1.0$ schneller hydriert als 1,4-CHD. Wird die Hydrierung von 1,3-CHD unter UV-Bestrahlung gestartet, so setzt sofort eine sehr schnelle Hydrierung mit $r_{0,3}' = 10.8$ ein. Es wurde keine Induktionsperiode, welche grösser als 1 Minute sein könnte, beobachtet. Nach 300 Min. war der Ansatz zu 98% durchhydriert. Der Anteil an Cyclohexan im Produkt war kleiner als 0.5% (Nr. 4; Tabelle 1). Bei der photochemischen Aktivierung des Katalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ wird das Verhältnis für die Hydrierungsgeschwindigkeit von 1,3-CHD mit $r'_{0,3} = 10.8$ gegenüber der photochemischen Hydrierung von Cyclohexen mit $r_1 = 0.1$ auf 100/1 verstärkt. Somit kann 1,3-CHD bis zu 98% selektiv zum Cyclohexen durchhydriert werden, ohne dass der Anteil von gebildetem Cyclohexan grösser als 0.5% wird.

Da die photochemische Aktivierung des Katalysators $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ bei der Hydrierung von Acrylsäureäthylester zeigte [4], dass der photochemisch gebildete aktive Katalysator seine Aktivität auch in einer anschliessenden Dunkelreaktion behält, also in einer irreversiblen Reaktion gebildet wird, wurden analoge Versuche mit 1,3-CHD durchgeführt. Der Ansatz der Kurve 4 wurde 20 Minuten unter gleichzeitiger Hydrierung bestrahlt und dann der Hg-Brenner ausgeschaltet (Punkt a in Fig. 1). Wie die Hydrierungskurve 5 zeigt, läuft die katalytische Hydrierung dann in einer Dunkelreaktion mit nur unwesentlich geringerer Geschwindigkeit weiter. Der Umsatz war nach 300 Min. 93%. Im GLC-Diagramm wurde kein Cyclohexan gefunden.

Um festzustellen, ob die Abnahme der Hydrierungsgeschwindigkeit in den Kurven 4 und 5 durch eine Inaktivierung des Katalysators bedingt ist oder durch die Abnahme der Konzentration des 1,3-CHD hervorgerufen wird, wurde der Ansatz der Kurve 5 wiederholt und nach 140 Min. zum Reaktions-

* Im folgenden hat r immer die Dimension: $\text{mMol l}^{-1} \text{min}^{-1}$; r = mittlere Reaktionsgeschwindigkeit (R.G.) in 5 h; r'_0 = R.G. in den ersten 20 Min. nach Start der Reaktion $r' =$ R.G. der photochemische Reaktion.

ansatz weiteres 1,3-CHD zugegeben (Punkt c der Kurve 5). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt sofort stark zu und bleibt in dem untersuchten Zeitintervall konstant (Kurve 6). Die Abnahme von r_3 mit der Zeit ist somit durch die Abnahme der Konzentration des 1,3-CHD bedingt.

Weiterhin wurde geprüft, ob eine photochemische Aktivierung des Katalysators auch noch möglich ist, nachdem das 1,3-CHD thermisch eine gewisse Zeit hydriert wurde. Der Reaktionsansatz der Kurve 3 wurde daher 240 Min. thermisch hydriert und dann die Hydrierung unter Bestrahlung weitergeführt (Punkt b der Kurve 3). Wie Kurve 7 zeigt, nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit sofort zu. Weitere Versuche zeigten, dass der Katalysator in jeder Phase der Dunkelreaktion photochemisch aktiviert werden kann.

Da sich die r -Werte für die photochemische Hydrierung von 1,3- und 1,4-CHD mit $r'_{0,3} = 10.8$ und $r' = 0.64$ stark unterscheiden, wurde versucht, ob sich aus einem Gemisch von 1,3- und 1,4-CHD in Toluol ($[1,3\text{-CHD}] = [1,4\text{-CHD}] = 0.66 \text{ Mol/l}$) das 1,3-CHD ohne Bildung von Cyclohexan in grösserem Ausmass selektiv zu Cyclohexen hydrieren lässt. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse. In 3 h (Nr. 5, Tabelle 1) ist das 1,3-CHD zu 90% zu Cyclohexen ohne Bildung von Cyclohexan hydriert, während nur 10% des 1,4-CHD zu Cyclohexen hydriert wurden. Wird die Hydrierung unter UV-Bestrahlung weitergeführt, so wird neben dem noch vorhandenen 1,3-CHD das 1,4-CHD und langsam auch etwas Cyclohexen hydriert, so dass nach 5 h im Reaktionsprodukt 3% Cyclohexan gefunden wurden (Nr. 6, Tabelle 1).

Die gleichen Produktzusammensetzungen wurden in 3.5 bzw. 6 Stunden erhalten, wenn man den Ansatz mit 1,3- plus 1,4-CHD 20 Min. unter UV-Bestrahlung hydrierte und dann die Hydrierung in einer Dunkelreaktion weiterführte.

Experimenteller Teil

Die Versuchsanordnung kann einer früheren Mitteilung entnommen werden [4]. Gemessen wurde die H_2 -Aufnahme als Funktion der Zeit. Die Rührgeschwindigkeit betrug 1500 (rpm). Bei den photochemischen Hydrierungen betrug der Quantenfluss in dem Reaktionsvolumen 3.5 mMol $h\nu/h$. Die Analyse der Produktzusammensetzung erfolgte durch GLC unter Verwendung einer Carbowax-Säule.

Dank

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

Literatur

- 1 J.E. Lyons, L.E. Rennick und J.L. Burmeister, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9 (1970) 2.
- 2 R.E. Harmon, S.K. Gupta und D.J. Brown, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 21.
- 3 J.E. Lyons, *J. Catal.*, 30 (1973) 490.
- 4 W. Strohmeier und G. Csontos, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 277.